Tome 54 — Nº 2 — Février 1957

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Direction, Administration

École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris

Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publications mensuelles (10 livraisons par an).

Directeur : René AUDUBERT
Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

PRIX DE L'ABONNEMENT 1956

(Frais d'envoi compris).

France	4.000 francs
Étranger	5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France	3.000 francs
Étranger	4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, Laboratoire de Chimie du Museum National d'Histoire Naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e, Tel. : GOBelins 32-64.

Réglements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Comptes chèques postaux, Paris, N° 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, New-York 3. N. Y.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

Compte chèques postaux 61-31

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNEE 1956-1957

Président	MM. R. LUCAS
Vice-Président	G. CHAMPETIER
Secrétaire Général.....	G. EMSCHWILLER
Trésorier.............	M. CHATELET
Secrétaire-Adjoint	A. SAINT MAXEN

MEMBRES DU CONSEIL

MM. E. CALVET	MM. J. BÉNARD	Mlle Y. CAUCHOIS
P. GRABAR	J. GUÉRON	MM. J. GIVAUDON
B. IMELIK	P. PIGANIOL	J. GUASTALLA
A. LANDUCCI	J. SALVINIEN	R. LATARJET
J.J. TRILLAT	P. SOUCHAY	G. VALENSI

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. M. DE BROGLIE, C. MAUGUIN, J. DUCLAUX, E. DARMOIS, R. DUBRISAY, R. WURMSER, E. BAUER, M. DELÉPINE, F. JOLIOT, E. FAURÉ-FREMIET, J. TRÉFOUEL, P. JOB, R. AUDUBERT, M. ABRIBAT, A. DOGNON, P. LAFFITTE.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. PERRIN, G. URBAIN, P. LANGEVIN, A. HALLER, A. COTTON, V. HENRI, G. DARZENS, H. MOUTON, L. LAPICQUE, C. MOUREU, A. JOB, A. MAYER, H. COPAUX, P. JOLIBOIS.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).

RÉUNION DE 1957 DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

La septième réunion annuelle de la *Société de Chimie Physique* sera consacrée à une discussion sur le sujet suivant :

DIFFUSION DANS LES LIQUIDES ET DANS LES GELS

(Réactions et Structures)

Elle aura lieu dans le cadre du XVI[e] Congrès International de Chimie pure et appliquée qui se tiendra à Paris du **18 au 24 juillet 1957.**

Pour tous renseignements :

s'adresser au Secrétaire Général, 10, rue Vauquelin, Paris (5[e])

COMPTES RENDUS DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Séance du 8 octobre 1956.

K. J. LAIDLER. — **Le rôle du solvant dans les réactions chimiques.**

Les interactions électrostatiques jouent un grand rôle dans les réactions chimiques. En particulier, les facteurs de fréquence des réactions peuvent être interprétés sur la base d'une considération de ces interactions. L'auteur discute les facteurs qui influencent les propriétés thermodynamiques des ions et molécules en solutions aqueuses, en particulier les volumes et les entropies, et montre que ces considérations permettent une interprétation des facteurs importants qui influencent les vitesses des réactions.

Séance du 14 novembre 1956.

A. S. KERTES. — **Étude de la stabilité des complexes métalliques par chromatographie sur papier.**

Pollard, McOmie et al. (1) ont remarqué que, pour une opération chromatographique satisfaisante et particulièrement pour la séparation des cations, une formation de complexes est essentielle.

Après l'étude des publications déjà existantes nous avons trouvé nécessaire de les classer en deux grandes catégories se rapportant à :

1) la formation de complexes sous conditions « non homogènes »,

2) la formation de complexes sous conditions « homogènes ».

Les conditions « non homogènes » sont réalisées :

a) lorsqu'on dépose une goutte de complexe métallique ou chelate sur papier filtre et que l'on développe le chromatogramme dans un solvant qui ne contient pas l'agent complexant correspondant, ou bien,

b) lorsqu'on prépare le chromatogramme en déposant une goutte de solution d'un sel métallique non complexé que le solvant utilisé contient un agent complexant.

Au contraire, dans les conditions homogènes, la solution cationique déposée sur le papier est celle qui contient l'ion complexé et le chromatogramme est développé dans des solvants contenant le même agent complexant et seulement celui-là.

Une recherche a été entreprise dans le but de voir si la chromatographie sur papier peut être utilisée comme méthode pour étudier les complexes métalliques qui se forment dans une solution. Nous avons étudié la chromatographie dans des conditions différentes et nous avons conclu que, pour une interprétation sûre des complexes qui se forment par chromatographie sur papier, il faut que les expériences effectuées soient dans des conditions que nous avons caractérisées comme homogènes. Nous donnerons seulement un exemple, celui du comportement chromatographique des acétate, monochloracétate, dichloracétate et trichloracétate de cadmium et de magnésium.

Comme éluant nous avons utilisé les mélanges de butanol avec une solution normale des acides correspondants.

Dans un mélange de butanol et d'acide acétique, les taches déposées des 4 acétates nommés ci-dessus de cadmium et de magnésium sont stables. Dans un mélange de butanol-acide monochloracétique comme solvant, l'acétate de cadmium déposé est déplacé par le groupe complexant du monochloracétate, alors que les dichloracétate et trichloracétate de cadmium restent stables. Tous les composés de magnésium correspondant aux différents acétates sont instables : ils forment des composés d'acétates nouveaux avec l'agent complexant qui se trouve dans l'éluant. Dans les mélanges d'acide dichloracétique et trichloracétique avec le butanol comme solvant, tous les acétates qui migrent sont ceux des anions présents dans l'éluant.

Nous pouvons généraliser et dire : l'aptitude que possède l'anion d'être remplacé croît à la même séquence que les valeurs de pK des acides acétiques dans l'eau ou dans le butanol. Notre but était de démontrer que la chromatographie sur papier peut être utilisée pour déterminer l'ordre relatif des stabilités aussi bien que les autres méthodes physico-chimiques.

En considérant l'équilibre qui existe entre deux ions métalliques différents et le même agent complexant qui se trouve dans l'éluant, utilisé comme solvant dans la chromatographie sur papier, et en accord avec les travaux de MARTIN et SYNGE (2), et de LEDERER et KERTES (3), nous avons calculé que

$$pK_1 - pK_2 = R_{M_1} - R_{M_2}$$
$$\text{ou} \quad \Delta pK_n = \Delta R_{M_n}$$

Cette équation veut dire que, tant que les ions métalliques forment des complexes de formule identique avec le même agent complexant, ΔR_M et par conséquant ΔpK doivent être constants et indépendants de la concentration de l'agent complexant. En conséquence la détermination du R_M des deux complexes métalliques qui se forment par chromatographie sur papier dans des conditions identiques nous donne la possibilité de calculer la constante d'instabilité d'un des complexes si l'autre est connue.

Nous avons tracé les courbes des valeurs de $R_M = \log(1/R_F\text{-}1)$ pour différents cations, chromatographiés dans des conditions identiques et homogènes, en fonction des logarithmes des normalités des complexants et dans de nombreux cas nous avons obtenu une droite. Ces droites sont souvent parallèles dans les cas où les cations examinés possèdent des propriétés chimiques semblables, ce qui veut dire que les cations en question forment des complexes de formule stœchiométriquement identique. Si les droites obtenues ne sont pas parallèles entre elles, la formation est individuelle et la composition stœchiométrique reste constante, indépendante de la concentration de l'agent complexant dans l'éluant.

BIBLIOGRAPHIE

(1) I. I. M. ELBEIH, J. F. W. MCOMIE et F. H. POLLARD. — *Disc. Far. Soc.*, 1949, 7, 183.

(2) A. J. P. Martin et R. L. M. Synge. — *Biochem. Journ.* 1941, **35**, 358.
(3) M. Lederer et S. Kertes. — *Anal. chim. Acta*, 1956, **15**, 226.

Edmond Grillot. — **Fluorescence vers la limite d'absorption dans les cristaux de sulfure de cadmium.**

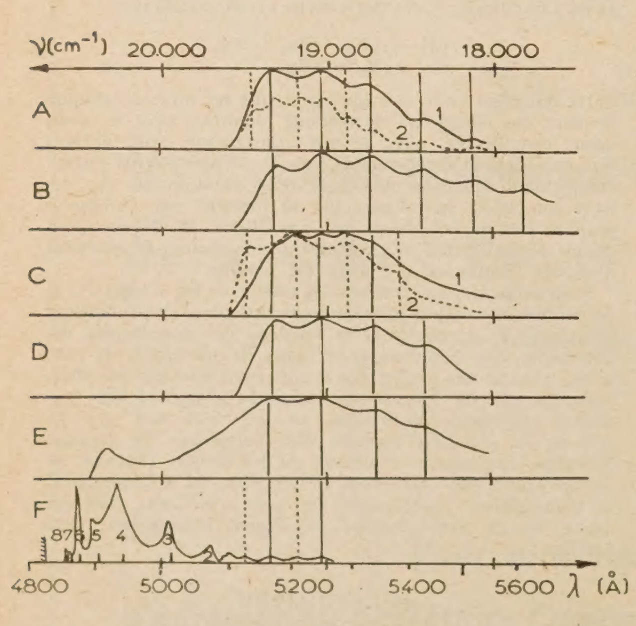
L'émission fluorescente verte, en « dents de scie », du sulfure de cadmium pur aux températures inférieures à 100°K, jusqu'ici principalement supposée due à une transition directe bande-bande (en exception de l'interdiction quantique), est en fait attribuable à deux sortes de défauts intrinsèques du réseau. En effet, la méthode de préparation chimique du sulfure de cadmium, qui ne devrait pas exercer d'influence notable dans le cas de la première hypothèse, est susceptible de faire varier fortement certaines caractéristiques de cette émission.

Six types d'échantillons de CdS pur ont été préparés par des méthodes chimiques différentes :

A : monocristaux obtenus par synthèse en phase vapeur (1),
B : films polycristallins obtenus également par synthèse (1),
C : monocristaux sublimés avec faible gradient de température (2),
D : poudre microcristalline obtenue par calcination à 1000° de CdS_2 (3),
E : poudre microcristalline analogue à (D), mais calcinée en présence de 3 % de NaCl,
F : monocristaux sublimés avec fort gradient de température (4).

Aucun de ces échantillons ne présentait la moindre fluorescence (rouge ou infrarouge) à la température ordinaire.

D'importantes différences ont été observées dans la fluorescence à 77°K, 20°K et 4°K de ces divers types d'échantillons : 1° dans le rendement de luminescence, 2° dans la résolution et le nombre des sous-bandes, 3° dans la position et l'intensité relative des maxima correspondants (5). Les variations (2°) et (3°) sont apparentes dans la figure ci-jointe qui reproduit



les microphotogrammes des spectres de fluorescence à 20°K (enregistrés au Laboratoire Aimé Cotton à Bellevue, en collaboration avec MM. Pesteil et Zmerli). Au cours du vieillissement d'un même cristal du type (C), un amoindrissement du rendement d'environ 20 fois a été observé en 6 mois, en même temps que la courbe de répartition spectrale passait de C_1 à C_2.

Deux séries de maxima se sont manifestés, qui pourraient correspondre à deux sortes de défauts de réseau, en relation avec la vibration propre de ce réseau (300 cm^{-1}), identifiables à des lacunes cadmium et à des lacunes soufre.

Dans les cristaux sublimés (F), la solidification a lieu vers 700° à partir de vapeur de CdS peu dissociée : on peut donc envisager une faible concentration de ces lacunes. Effectivement, aucune fluorescence n'y était observable à 77°K. A 20°K, la fluorescence verte était encore très faible (mais permettait de déceler à nouveau les deux séries de maxima); par contre, une intense émission de plus courte longueur d'onde, formée de neuf raies dont six constituent une série quasi-hydrogénoïde (niveaux 3 à 8), a permis pour la première fois de mettre nettement en évidence la fluorescence de l'exciton (6). Dans l'émission à 4°K des mêmes cristaux (7), des triplets ($\Delta\nu = 50$ cm^{-1}) se substituent aux niveaux 3 et 4 et un doublet au niveau 5; les trois raies ($\Delta\nu = 50$ cm^{-1}), déjà indiquées à 20°K, se retrouvent également, mais la composante centrale du triplet devient plus intense : il semble donc correspondre au niveau 2 de l'exciton, quantiquement dégénéré.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Grillot. — *C. R.* 1950, **230**, 1280.
(2) E. Grillot. — *C. R.* 1956, **242**, 779.
(3) E. Grillot. — *Bul. Soc. chim.* 1951, **19**, 39.
(4) E. Grillot. — *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 795.
(5) E. Grillot. — *Internationales Kolloquium über Halbleiter und Phosphore*, Garmisch Partenkirchen, 1956 (sous presse).
(6) E. Grillot, Mme M. Grillot, P. Pesteil et A. Zmerli. — *C. R.* 1956, **242**, 1794.
(7) E. Grillot. — *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 822.

Séance du 28 novembre 1956.

H. Chateau et Mlle B. Hervier. — **Preuves de l'existence de complexes argentichloro-bromure.**

Pour rendre compte de la solubilité anormale des sels d'argent dans des solutions de mélanges de chlorure et de bromure de potassium, on envisage l'existence en solution d'ions complexes mixtes argentichlorobromure du type

$$[Ag_p\, Cl_n\, Br_m]^{(m+n-p)(-)}.$$

Pour vérifier cette hypothèse, on a étudié potentiométriquement la formation de complexes lors de l'addition de nitrate d'argent à des solutions mixtes de chlorure et de bromure de potassium. Quatre-vingt mélanges de compositions différentes ont été étudiés afin de déterminer l'influence du rapport chlorure/bromure et pour un même rapport l'effet de la concentration totale en sels alcalins.

Lors de l'analyse mathématique des courbes potentiométriques, on doit tenir compte des complexes simples qui se forment lorsqu'un sel d'argent est versé dans une solution d'un chlorure ou d'un bromure alcalin. Les formules et les

constantes de dissociation de ces complexes ont été déterminées récemment [1-3].

Les calculs montrent que l'augmentation de solubilité dans les mélanges des deux halogénures alcalins est due à l'existence de complexes mixtes.

On démontre que :

a) L'indice p de l'argent dans ces complexes est 1.

b) Suivant les concentrations relatives en bromure et en chlorure l'indice n du chlore est 1 ou 3.

c) De même l'indice m du brome peut avoir les deux valeurs 1 et 3.

On prouve que les deux complexes $AgClBr_3^{-3}$ et $AgCl_3Br^{-3}$ existent.

Les constantes de dissociation à 25° de ces deux ions sont respectivement :

$$3{,}3_2\,10^{-10} \text{ et } 1{,}2_2\,10^{-8}$$

A partir de ces résultats, on peut expliquer quantitativement la solubilité du bromure ou du chlorure d'argent dans une solution d'un mélange de chlorure et de bromure de potassium.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. Chateau et J. Pouradier. — *Sci. Indust. Phot.* 1952, [2], 23, 225.

(2) J. Pouradier, A. M. Venet et H. Chateau. — *J. Chim. Phys.* 1954, 51, 375.

(3) H. Chateau et B. Hervier. — *Communications au Congrès Internat. de Chim. anal.*, Lisbonne (1956).

J. Pouradier, H. Chateau et Mlle M.-C. Moncet — **Formation et propriétés des cristaux mixtes d'halogénures d'argent.**

Il est difficile de préparer des cristaux mixtes d'halogénures d'argent en état d'équilibre. On rencontre fréquemment des pseudo-équilibres et les évolutions sont très lentes. Des cristaux en état métastable ont été conservés pendant des années sans manifester la moindre tendance à une réorganisation. Ces lenteurs de réorganisation expliquent les divergences qui existent entre les résultats obtenus par divers expérimentateurs.

Après un bref rappel des propriétés des halogénures d'argent purs, on envisage les diverses techniques de préparation des cristaux mixtes d'halogénure d'argent :

a) Fusion d'un mélange de deux halogénures suivie d'un refroidissement.

b) Précipitation simultanée des deux halogénures d'argent.

c) Réaction de deux halogénures d'argent mis en suspension dans un liquide légèrement solvant.

d) Conservation à sec, à une température nettement inférieure à celle de fusion, d'un mélange de deux halogénures d'argent [1].

Cette dernière technique de préparation des cristaux mixtes convient pour les mélanges iodure-bromure, iodure-chlorure, que les cristaux d'iodure d'argent soient cubiques centrés, hexagonaux ou cubiques diamant. La réaction n'a pas lieu ou a lieu extrêmement lentement dans le cas des mélanges chlorure-bromure d'argent. Une explication énergétique de cette différence de comportement est proposée.

Le chlorure et le bromure d'argent, qui appartiennent au même système cristallin, forment des cristaux mixtes en toutes proportions et les propriétés varient régulièrement avec la composition.

Il n'en est plus de même lorsqu'on considère des cristaux mixtes contenant de l'iodure. Il n'y a pas miscibilité complète et l'on doit considérer trois domaines de concentrations :

a) Lorsque la quantité de bromure ou de chlorure est grande, il se forme des bromo-iodures ou des chloro-iodures appartenant au même système cristallin que ClAg et BrAg purs. La maille augmente avec la teneur en iodure jusqu'à une certaine limite correspondant à la solubilité de l'iodure dans le réseau du BrAg ou ClAg. La teneur en iodure des cristaux saturés varie avec la température t de préparation [2] suivant l'équation empirique :

$$i_{sat} = 31{,}2 + 0{,}165\,(t - 25).$$

La maille en Å des bromo-iodures d'argent est reliée à la teneur en iodure [3] par l'équation :

$$a = 5{,}7748 + 3{,}68\,10^{-3}i.$$

Dans ces équations, la teneur en iodure i est exprimée en pourcentage moléculaire.

L'iodure qui pénètre dans les cristaux de BrAg ou de ClAg prend sa forme cristalline stable au-dessus de 3 200 atmosphères. L'extrapolation des propriétés des bromo ou chloro-iodures permet de déterminer les propriétés de la forme cristalline de IAg stable sous pression élevée [4-5].

b) Lorsque l'iodure est le constituant principal, il se forme des cristaux mixtes d'iodo-bromure ou d'iodo-chlorure d'argent appartenant au même système cristallin que IAg. La solubilité du bromure ou du chlorure dans l'iodure est limitée et il est difficile d'introduire plus de quelques pour cent de bromure ou de chlorure dans l'iodure d'argent.

c) Entre ces deux domaines de concentrations, il se forme simultanément des cristaux des deux types.

Les propriétés photographiques des cristaux mixtes d'halogénure d'argent sont étudiées et on montre que la lumière agissant sur des bromo-iodures libère préférentiellement des atomes d'iode. Plusieurs hypothèses sont envisagées pour expliquer cette libération préférentielle [6]. Se basant sur ces résultats, on discute le mécanisme du phénomène photographique et en particulier le processus du déplacement des ions et des défauts dans le réseau.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. Chateau, M. C. Moncet et J. Pouradier. — *Intern. Konferenz wiss. Phot. Köln*, Septembre 1956 (3e mémoire).

(2) H. Chateau, M. C. Moncet et J. Pouradier. — *Intern. Konferenz wiss. Phot. Köln*, Septembre 1956 (2e mémoire). *Sci. Indust. Phot.* 1957, [2], 28, 41.

(3) H. Chateau, M. C. Moncet et J. Pouradier. — *Inter. Konferenz wiss. Phot. Köln*, Septembre 1956 (1er mémoire). *Sci. Indust. Phot.* 1956. [2], 27, 402.

(4) H. Raynaud et J. Pouradier. — *J. Chim. Phys.* 1955. 52, 133.

(5) H. Raynaud, M. Durante, B. Hervier et J. Pouradier. — *Sci. Indust. Phot.* 1955, [2], 26, 425.

(6) J. Pouradier et H. Chateau. — *Sci. Indust. Phot.*, 1954. [2], 25, 188.

Séance du 12 décembre 1956.

R. AUDUBERT. — **Vie moyenne de l'azote actif.**

La dissociation des azotures s'accompagne d'émission d'ultraviolet due au retour à l'état normal d'azote actif libéré lors de la thermolyse. Le spectre de cette émission est caractérisé par cinq bandes, entre 2 000 et 2 600 angströms. Lorsqu'on étudie la vie moyenne de cet azote, on constate une influence de la surface; sur une paroi vierge la vie moyenne est de 40 secondes environ et le spectre d'émission possède cinq bandes; sur une paroi souillée (argent) la vie moyenne est de 16 secondes environ et l'émission ne possède qu'une seule bande. *Un mémoire paraîtra dans le Journal de Chimie Physique.*

Séance du 9 janvier 1957.

L. REINISCH. — **Essai d'interprétation du spectre hertzien du cyclohexanol.**

Les résultats expérimentaux indiquent que le cyclohexanol liquide possède à + 25° C trois domaines de dispersion de relaxation [1,2]. Dans le tableau ci-dessous nous avons confronté le spectre hertzien du cyclohexanol à celui de l'hexanol-*n*.

TABLEAU

Cyclohexanol à + 25°C.

	D_1	D_2	D_3
λc	455 cm	30 cm	existe
$\Delta E^{\ddagger}$	11 Kcal/mole	8,4 Kcal/mole	?
$\Delta S^{\ddagger}$	18 *u. e.*	15 *u. e.*	?
ε_0	16,3	4,3	3,1
ε_∞	4,3	3,1	2,4

Hexanol à + 20°C.

	Δ_1	Δ_2 complexe	
		Δ'_2	Δ''_2
λc	200 cm	?	4 cm
$\Delta E^{\ddagger}$	8,3 Kcal/mole	?	1,9 Kcal/mole
$\Delta S^{\ddagger}$	10,9 *u. e.*	?	2,4 *u. e.*
ε_0	12,7	3,2	2,7
ε_∞	3,2	2,7	2,2

On voit qu'au double point de vue de la valeur de ΔE et de ε_∞ D_2 semble correspondre à Δ_1. D_2 serait donc dû à la destruction des complexes microcristallins par rupture de la rupture de la liaison hydrogène. Cependant D_2 se trouve rejeté par rapport à Δ_1 vers des fréquences plus élevées et sa contribution à la polarisation totale, soit $P(D_2)$, est moindre que la contribution de Δ_1 à la polarisation totale de l'hexanol-*n*. Nous pensons que ces différences sont dues à l'influence de l'encombrement stérique de la molécule de cyclohexanol sur la liaison hydrogène.

D'autre part, lorsqu'on passe du liquide au solide, la fréquence critique de Δ_1 accuse un saut de 10^6 c/sec vers les faibles fréquences, tandis que D_2 ne présente dans les mêmes conditions aucune discontinuité. Des expériences de résonance protonique faites sur le cyclohexanol [3] indiquant l'existence d'une diffusion moléculaire dans la phase stable à haute température du solide, nous pensons que la destruction des microcomplexes par translation moléculaire se poursuit de la même façon dans la phase stable à haute température que dans le liquide et continue à déterminer le temps de relaxation de la dispersion correspondante.

Quant au domaine D_1, nous l'attribuons à l'inversion $\varepsilon \rightleftarrows \varkappa$. Nous avons montré ailleurs que celle-ci correspond au passage d'une configuration moléculaire rigide donnée à la configuration rigide opposée et nécessite une énergie d'activation de l'ordre de 13 Kcal/mole. Le domaine D_1 est insensible à la fusion et très probablement à la transition observée dans le solide. Cette conclusion se confirme dans le cas des autres dérivés du cyclohexane examinés et est parfaitement compatible avec l'origine intramoléculaire supposée.

Les caractéristiques du domaine D_3 ne sont pas encore connues. Nous pensons que ce domaine est complexe, l'une de ses composantes étant due à la relaxation des molécules uniques (bouts de chaînes et monomères), l'autre composante trouvant son origine dans la relaxation des molécules qui occupent dans un polymère d'ordre *n* la place *n*-1.

A partir de ces hypothèses nous avons essayé, à l'aide de la formule de Fröhlich, de calculer le facteur de corrélation *g*. On obtient pour celui-ci la valeur 2.15, qui est d'un ordre de grandeur correct, mais plus faible que le facteur de corrélation des alcools aliphatiques. La formation de complexes par liaison hydrogène est donc moins poussée dans le cyclohexanol que dans les alcools aliphatiques.

BIBLIOGRAPHIE

(1) L. REINISCH. — *C. R.*, 1953, **237**, 564.
(2) R. ARNOULT, A. LEBRUN et C. BOULLET. — *Coll. Amp.*, 1956.
(3) P. AVERBUCH. — *Dipl.*, Grenoble, 1956.
(4) L. REINISCH. — *C. R.*, 1956, **243**, 1032.

Claude BROT. — **Dispersion ultrahertzienne et équilibre d'association dans quelques alcools normaux.**

Nous avons étudié le comportement diélectrique dans l'ultrahertzien ($\lambda = 9{,}0$ cm, $\lambda = 3{,}17$ cm, $\lambda = 1{,}18$ cm) des six alcools suivants, entre —60° C et + 60° C, en relation avec leur état d'association intermoléculaire : *l*-hexanol-*n*, *l*-heptanol-*n*, *l*-octanol-*n*, *l*-nonanol-*n*, *l*-décanol-*n* et *l*-dodécanol-*n*.

L'analyse et l'interprétation [1] de ces mesures concurremment avec celles d'auteurs antérieurs [2] ont fait ressortir les points suivants, relatifs à l'état liquide des alcools étudiés :

1) Après le premier domaine de dispersion qui est bien connu (il est situé dans l'hertzien et est du type Debye), la deuxième région de dispersion (en ondes décimétriques) présente une structure compliquée. Il semble même que le principe de superposition (addition linéaire des contributions de processus de relaxation indépendants en parallèle) ne s'y applique pas toujours.

2) Nous expliquons cette anomalie sur la base du modèle microcristallin des alcools liquides : les molécules d'alcool sont en effet associées par formation de chaînes de liaisons hydrogène entre oxygènes et protons des fonctions alcools. Ces « polymères » ont une longueur finie et ils se détruisent et se reconstituent constamment. On est ainsi en présence d'une réaction de polymérisation et de dépolymérisation à l'équilibre. La réorientation dipolaire s'effectue alors par des processus en série et non plus en parallèle : rupture d'une liaison hydrogène suivie de la réorientation « visqueuse » du dipôle ainsi libéré partiellement.

3) Les alcools étudiés montrent dans l'ultrahertzien lointain (vers $\lambda = 1$ cm et en dessous) un 3e domaine de dispersion dipolaire qui n'était pas antérieurement connu. L'amplitude de ce domaine est faible, mais croît rapidement avec la tempé-

rature. Sa fréquence critique croît assez lentement avec la température, ce qui indique que la barrière de potentiel s'opposant au processus de réorientation dipolaire est relativement basse (environ 2,3 kcal/mole). Les dipoles responsables de ce domaine n'ont donc qu'une interaction assez faible avec le milieu environnant.

4) Nous avons attribué ce troisième domaine à l'orientation des dipôles qui ne se trouvent pas, à un instant donné, à l'intérieur des polymères labiles (molécules en bout de chaîne et molécules à l'état de monomères).

Pour vérifier cette hypothèse nous avons mesuré, à deux températures, les longueurs d'onde critiques de solutions diluées d'heptanol dans l'heptane : nous avons bien trouvé les mêmes valeurs que pour le troisième domaine de l'heptanol pur.

5) Il nous a alors été possible de calculer aux différentes températures le pourcentage de molécules libres, le degré de polymérisation moyen et la constante de dissociation (supposée unique) de l'équilibre de polymérisation

$$P_n + P_m \rightleftharpoons P_{n+m}.$$

Nous en avons déduit une valeur de l'énergie de la liaison hydrogène dans ces alcools (environ 6 kcal/mole).

6) En admettant avec MM. Bauer et Magat que le temps de relaxation du premier domaine de dispersion mesure la durée de vie des liaisons hydrogène, nous avons pu, puisque l'on connaît aussi la constante d'équilibre, atteindre toute la cinétique de l'équilibre dynamique de l'association.

7) La connaissance du degré de polymérisation moyen aux différentes températures nous a permis de calculer des valeurs théoriques du « paramètre de corrélation » *g* qui exprime la valeur élevée de la polarisation d'orientation des alcools. Ces valeurs théoriques sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. Brot. — *Thèse à paraître in Annales de Physique.*
(2) R. Dalbert. — *J. Chim. Phys.* 1953, **50**, 329.
C. Oppenheim. — *ibid*, 1951, **48**, 377.
L. Reinisch. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 113.
A. Lebrun. — *Ann. Phys.*, 1955, **10**, 16.

Séance du 23 janvier 1957.

R. O. Prudhomme. — **Actions oxydantes des ultra-sons sur l'eau en présence de gaz rares.**

On choisit comme mesure des actions oxydantes des ultrasons sur l'eau la formation d'eau oxygénée dont le dosage est facile avec le réactif titanique. Les irradiations ultrasonores (960 K Hz. 90 watts acoustiques totaux) sont faites sur l'eau bidistillée dans des conditions rigoureusement identiques pour chaque gaz rare. On trouve que les quantités d'eau oxygénée formée vont en croissant dans l'ordre suivant les gaz : He, Ne, A, Kr, Xe. Si dans nos conditions expérimentales elle est de 1 γ/cc pour l'hélium, elle arrive à 24 γ/cc pour le krypton et à 27,5 γ/cc pour le xénon. Cette augmentation en eau oxygénée va dans le même sens que la diminution du potentiel d'ionisation des gaz utilisés et au contraire suit l'accroissement de leur solubilité dans l'eau. Ces deux faits sont favorables à l'hypothèse de Frenkel, à savoir qu'il se forme des microdécharges à l'intérieur des bulles de cavitation gazeuse, d'où apparition de radicaux oxydants par ionisation. Ces radicaux dans l'eau pure donnent lieu à la formation d'eau oxygénée. Si l'on admet cette hypothèse, on comprend l'accroissement du rendement en eau oxygénée avec la diminution du potentiel d'ionisation et l'augmentation de la solubilité des gaz.

Par contre, l'hypothèse de la formation de radicaux libres par les températures locales élevées qui peuvent se produire à la compression adiabatique des bulles de cavitation, n'est pas confirmée par l'expérience car le rendement en eau oxygénée n'a aucun rapport avec le rapport γ des chaleurs spécifiques des gaz utilisés.

D'autre part, on remarque que les quantités d'eau oxygénée formée en présence d'oxygène est plus faible qu'en présence de A, Kr, et Xe. Ceci est encore une preuve de plus que, contrairement à une idée encore répandue, l'oxygène dissous n'est pas nécessaire et que son « activation » n'intervient pas dans les actions oxydantes des ultrasons. Ce sont les produits de dissociation de l'eau qui sont responsables de ces effets.

R. O. Prudhomme et Mme Th. Guilmart. — **Photogenèse ultraviolette par irradiation ultrasonore de l'eau en présence de gaz rares.**

On sait que le passage d'un faisceau ultrasonore suffisamment intense dans l'eau donne lieu à l'émission de lumière visible (sono-luminescence) et à l'émission d'un rayonnement ultraviolet (sonophotogenèse ultraviolette). Ce dernier phénomène a pu être mis en évidence grâce aux photocompteurs du Professeur Audubert. Ces appareils sont d'une très grande sensibilité dans la région spectrale 1 900-2 800 Å. La photogenèse suit les mêmes règles que la sonoluminescence et que l'apparition des effets chimiques des ultrasons dans l'eau. Elle est supprimée par l'hydrogène, les corps à haute tension de vapeur, tels que l'éther ou l'acétone, ou par le gaz carbonique.

Ayant observé dans une expérience préliminaire la forte intensité de la photogenèse en présence d'argon par rapport à celle de l'air et même de l'oxygène, nous avons entrepris d'étudier cette émission en présence de gaz rares. Ces expériences très délicates et pénibles en raison des facteurs inhérants à la constante de l'irradiation ultrasonore et de la sensibilité des photocathodes, nous ont montré que la photogenèse va en croissant suivant la série, He, Ne, A, Kr, Xe. En admettant que l'hélium donne au photocompteur une décharge à la minute, on trouve pour les différents gaz :

He = 1 Ne = 18 A = 54 Kr = 180 Xe = 540

Par contre, dans l'oxygène, l'émission est moins intense que dans l'argon et les gaz qui lui font suite.

La sonoluminescence estimée visuellement suit la même règle et est tellement intense dans le krypton et le xénon qu'elle est facilement observable sans accommodation à l'obscurité.

Ces deux phénomènes : sonoluminescence et sonophotogenèse ultraviolette vont dans le même sens que le rendement en eau oxygénée.

De même que pour la formation d'eau oxygénée par irradiation de l'eau, on peut remarquer que l'intensité de la photogenèse et de la sonoluminescence augmente avec la diminution du potentiel d'ionisation et avec la solubilité des gaz envisagés, mais qu'elles n'ont aucun rapport avec le rapport de leurs chaleurs spécifiques.

Quelle est l'origine de cette émission? Si avec Frenkel, on admet l'existence de microdécharges à l'intérieur des bulles de cavitation, on peut penser que l'émission ultraviolette

n'est que le prolongement dans le spectre invisible du spectre visible dû aux microétincelles (ou microeffluves) qui donne lieu à la sonoluminescence. Par contre, on peut envisager une photogenèse ayant comme source l'émission de photons par recombinaison des radicaux OH entre eux pour former l'eau oxygénée. Seule une étude spectrale pourra trancher le sujet. Cependant il n'est pas impossible que les deux phénomène puissent coexister : émission répartie sur toutes les longueurs d'ondes et émission spécifique de recombinaison des radicaux OH.

SECTION MÉDITERRANÉENNE

Séance du 2 juin 1956,
(à Marseille).

Présidence de M. E. Calvet.

R. Gaufrès. — **Étude par les spectres Raman des solutions chlorhydriques d'oxychlorure de zirconium.**

La solubilité de l'oxychlorure de zirconium (Cl_2ZrO, $8H_2O$) dans les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique varie considérablement avec le titre en acide chlorhydrique de ces dernières [1]. Très grande dans les solutions peu chlorhydriques (2,91 moles/litre dans HCl 0,20M), elle passe par un miniumm très accusé dans les solutions 9 M environ en acide (0,0547 mole/litre dans HCl 8,72M) pour croître ensuite notablement (0,334 mole/litre dans HCl 11,61M). Nous avons même constaté qu'une solution 12M en HCl dissolvait plus d'une molécule d'oxychlorure de zirconium. Les spectres de Raman de solutions situées de part et d'autre du minimum de solubilité ont été étudiés.

Spectre des solutions peu chlorhydriques (M *en* HCl, 2M *en* Cl_2ZrO).

Ces solutions ont été étudiées par M. Rolla [2] qui trouve trois raies de Raman à 160, 458 et 590 cm^{-1}. Il concluait à l'existence de l'ion ZrO^{++}. Nous avons retrouvé ce résultat, mais, les intensités étant très faibles, nous n'avons pu préciser les facteurs de dépolarisation. Ce spectre peut être attribué à l'ion $Zr(OH)_2^{++}$ en lui assignant la symétrie C_{2v} et en supposant que l'on n'observe que les fréquences relatives aux vibrations du squelette dans lesquelles le groupement OH peut être considéré comme rigide. On trouve alors pour les constantes de force les valeurs suivantes : $f = 2{,}8 \times 10^5$ dynes/cm, $2d = 0{,}15 \times 10^5$ dynes/cm et pour l'angle O — Zr — O 92°. Cette interprétation nous paraît plus satisfaisante.

Spectre des solutions très chlorhydriques
(12M en HCl, 1,08 M en Cl_2ZrO).

Nous avons trouvé le résultat suivant : 151 cm^{-1}, moyenne, dépolarisée et 335 cm^{-1}, très intense, totalement polarisée. Ce spectre est attribué à l'ion $ZrCl_6^{--}$ octaédrique. La raie à 335 cm^{-1} correspond à la vibration A_{1g}, l'autre à F_{2g}. Il manque la fréquence E_g active en diffusion. Sur un cliché trés exposé, nous avons observé un épaulement à 239 cm^{-1} qui peut bien correspondre à E_g, sans qu'on puisse l'affirmer.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Von Hevesy. — *D et Kl. Danske Videnskab. Selskab.*, 1925, **VI**, 7.
(2) M. Rolla. — *Boll. Sci. della Fac. Chim. Ind-.Bologna*, 1941, 13.

P. Dubouloz, G. Kaphan et J. Fondarai. — **Sur la décoloration de la thiofluorescéine par les rayons gamma.**

La thiofluorescéine [1] est décolorée quantitativement par l'iode, par oxydation du groupe — SH. On pouvait donc penser qu'elle serait décolorée par les rayons gamma. C'est ce que l'expérience a confirmé.

Des essais préliminaires faits au moyen des rayons gamma du cobalt radio-actif donnent une valeur du coefficient G de l'ordre de 2. Mais il est très difficile d'obtenir des résultats exactement reproductibles. Malgré la valeur relativement faible de ce coefficient, la réaction est très sensible par suite du coefficient d'absorption extrêmement élevé de la thiofluorescéine.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. Dubouloz, M.F. Monge-Hedde et J. Fondaral. — *Bull. Soc. chim. France*, 1947, **14**, 898.

Henry Roux. — **Quelques considérations chimiques sur les esters amides polyphosphoriques de la thiamine.**

Au cours de recherches antérieures [1, 2], nous avons été amené à mettre au point un réactif de phosphorylation, l'oxychlorure de phosphore hydraté de manière ménagée, réactif qui permet de réaliser la synthèse d'esters polyphosphoriques [3] dont certains offrent plus de 3 radicaux phosphoriques en chaîne [2]. Ce réactif qui est un mélange de chlorures d'acides polyphosphoriques [4, 5] nous a en effet permis de fixer par covalence 2 chaînes polyphosphoriques de longueurs variables sur la molécule de thiamine. Le nombre total des atomes de phosphore fixés sur la thiamine peut atteindre 12. Il est toujours en excès de 2 unités sur le nombre des atomes de phosphore hydrolysables en milieu HCl normal à 100°. Aucun acide poly ou monophosphorique ne salifie par ailleurs l'azote quaternaire du noyau thiazole [6]. Les sels de sodium sont stables à tous les pH mais on détache les chaînes polyphosphoriques fixées sur la thiamine en présence des cations divalents Ca^{++} et Ba^{++} et l'ester pyrophosphorique apparaît dans le milieu. Nous avons constaté que la liaison d'amide de l'ester amide monophosphorique de la thiamine est peu stable. Ce dernier fait conduit à supposer, compte tenu de la stabilité relative des esters amides polyphosphoriques, qu'une seule et même chaîne polyphosphorique est fixée par covalence à ses 2 extrémités sur la molécule de thiamine. Une étude récente [7] du comportement des chlorures d'acides polyphosphoriques laisse supposer que 2 chaînes différentes se fixeraient sur la thiamine au moment de la phosphorylation, mais, au moment de la reprise acétonique du produit

brut de phosphorylation, les extrémités libres de ces chaînes se condenseraient avec formation d'un composé dichloré de l'acétone. Nous nous proposons de vérifier cette hypothèse.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) H. Roux. — *Thèse Doct. ès Sc.*, Marseille 1946.
(2) H. Roux, Y. Teysseire et G. Duchesne. — *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1948, **30**, 592 et 600.
(3) M. Viscontini et G. Benetti. — *Helv. Chim. Acta.*, 1951, **34**, 2435.
(4) H. Roux et A. Couzinie. — *Experientia*, 1954, **10**, 168.
(5) M. Viscontini et K.E. Ehrhardt. — *Colloque Münster INPAC. Verlag Chemie Gunbh, weinhein, Bergstr.*, 1954, p. 232.
(6) H. Roux, M. Francillon et A. Couzinie. — *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1954, **36**, 385.
(7) H. Roux, E. Thilo, H. Grunze et M. Viscontini. — *Helv. Chim. Acta.*, 1955, **38**, 15.

S. Lissitzky et M. Roques. — **Sur la radiodécomposition de la thyroxine et de la 3,5,3'-triiodothyronine marquées par I_{131}.**

L'analyse radiochromatographique et radioautographique de préparations de thyroxine et de triiodothyronine marquées par le radioiode (I_{131}) a conduit à l'établissement de données montrant la dégradation de ces composés sous l'influence du rayonnement émis par l'iode radioactif qu'ils contiennent.

Les dérivés triiodothyroacétiques et tétraiodothyroacétiques ont été caractérisés en utilisant 1° soit la chromatographie bidimensionnelle, 2° soit la chromato-électrophorèse (chromatographie dans une première dimension suivie d'une électrophorèse dans la seconde), complétée dans les deux cas par la radioautographie du document obtenu sur film à R.X. sans écran.

L'activité spécifique très élevée (2 à 3 Curies par millimolécule) des radiocomposés étudiés et l'énergie du rayonnement émis par le radioiode I_{131} permettent d'expliquer la rapidité avec laquelle la radiodécomposition se produit comparativement à celle observée pour des composés marqués par le C_{14} (R.M. Lemmon, *Nucléonics*, 1953, t. II, p. 35.)

Jean Haladjian et Georges Carpéni. — **Infiuence de la vapeur d'eau sur la température minimum de déshydratation isotherme de BO_3H_3 en BO_2H.**

L'allure de la déshydratation thermique de l'acide orthoborique, étudiée à la thermobalance de Chévenard, dépend du degré d'humidité de l'atmosphère gazeuse régnant dans l'enceinte réactionnelle.

L'exploration systématique du domaine des faibles pressions de vapeur d'eau ($p(H_2O) \lesssim 20$ mm Hg) montre qu'il existe une pression critique $pc(H_2O)$, au-dessous de laquelle les courbes thermogravimétriques peuvent devenir *anormales* en ne présentant plus le palier caractéristique de BO_2H; au-dessus de $pc(H_2O)$, par contre, la déshydratation est toujours *normale* et aboutit à l'acide BO_2H.

La courbe donnant les températures minima de déshydratation isotherme en fonction des pression partielles $p(H_2O)$, présente ainsi un point de rebroussement, pour la valeur $pc(H_2O)$: au-dessous de pc, la branche de courbe indique une action catalytique très nette de la vapeur d'eau; au-dessus de pc, les points expérimentaux obtenus coïncident pratiquement avec les tensions de vapeur d'eau de dissociation, à différentes températures, de la réaction équilibrée

$$BO_3H_3 \rightleftharpoons BO_2H + H_2O$$

Edouard Calvet et Honoré Thibon. — **Sur l'application de la méthode microcalorimétrique a la mesure de la surface spécifique des poudres.**

Après avoir rappelé rapidement le principe des méthodes de détermination des surfaces relevant de l'adsorption, méthode classique B.E.T. à l'azote et méthode d'Harkins et Jura, les auteurs indiquent sur quelle base est établie la méthode microcalorimétrique. Tandis que dans la méthhode B.E.T. on admet l'existence d'un film polymoléculaire et on calcule la masse d'un film moléculaire *hypothétique* qui recouvrirait l'adsorbant, la méthode microcalorimétrique repose sur l'existence *réelle* d'un film monomoléculaire *dans le cas où l'énergie d'adsorption de la première couche est suffisamment élevée*, ce qui oblige à faire un choix parmi les corps adsorbés.

L'adsorption par la poudre à étudier de la vapeur d'un liquide convenablement choisi est réalisée dans le cellule-laboratoire d'un microcalorimètre Tian-Calvet et, si cette adsorption est suffisamment lente, on obtient une courbe enregistrée débits thermiques-temps présentant une discontinuité (brusque changement de pente) qui a été reconnue correspondre à la fin de la formation d'un film monomoléculaire.

La technique opératoire et le mode de calcul des surfaces ont été décrits en détail; l'accent a été mis sur l'importance d'une pesée *très exacte* de la monocouche adsorbée, particulièrement quand il s'agit de poudres dont la surface spécifique ne dépasse pas 10 à 15 m^2/g. Il a été signalé à ce sujet l'avantage que présenterait un mode de pesée microcalorimétrique dont on a indiqué le principe et un dispositif de réalisation.

Les auteurs ont ensuite exposé le cas particulier des poudres poreuses où intervient un nouveau facteur qui est l'accessibilité des pores aux molécules du corps adsorbé. Cette accessibilité dépend évidemment du diamètre de ces molécules aussi bien que de la dimension des pores. A ce sujet ils ont exposé les résultats de leurs recherches relatives à l'alumine activée au départ de l'hydrargillite Bayer : les divers échantillons étudiés étaient préparés à des températures fixes échelonnées entre 200° C et 400 °C, le corps adsorbé étant l'acétone. Les courbes enregistrées présentaient toutes une discontinuité très nette marquant l'achèvement de la monocouche

Enfin, les auteurs ont abordé le problème inverse qui est la détermination des encombrements moléculaires des corps adsorbés connaissant la surface spécifique de l'adsorbant.

Ils ont rappelé les résultats obtenus par l'un d'eux (1) dans l'étude de l'adsorption sur alumine de la série des alcools normaux de C_1 à C_7 et insisté sur les possibilités offertes par la méthode qui paraît susceptible d'ouvrir des vues sur le mode de fixation des molécules adsorbées ainsi que sur leur position sur l'adsorbant.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Calvet et Benjamine Astruc. — *Mémorial des Services Chimiques de l'Etat*, Fascicule 4, 451.

P. Jaulmes. — **Les courbes equi-efficacité, les courbes equi-bénéfices et la conduite d'une rectification au laboratoire.**

Après avoir exposé succinctement sa théorie des colonnes à rectifier dans les cas des solutions diluées de corps volatils, l'auteur présente deux réseaux de courbes qui en sont une des conséquences et qui ont été établies pour le cas des corps dont la constante de volatilité est supérieure à 1.

1° *Courbes équi-efficaces.*

Pour pouvoir séparer un binaire, il faut que l'enrichissement de la vapeur en corps le plus volatils en passant à travers la colonne soit suffisant et dépasse 60. On a donc tracé les courbes représentant les variations du taux de reflux en fonction de la constante de volatilité pour un même enrichissement de la vapeur fixé à 30, 60, 120, etc. Pour chaque enrichissement, une courbe équi-efficace a été tracée pour 1, 2, 3, 4 et un nombre infini de plateaux.

Ces courbes équi-efficaces montrent à l'évidence qu'il est indispensable de distiller avec un taux de reflux très élevé généralement supérieur à 95, 97 ou même 99 pour 100. Tant que le taux de reflux est inférieur à 95 %, l'enrichissement obtenu avec une colonne à 3 ou 4 plateaux est pratiquement le même que celui qui serait obtenu avec une colonne infiniment longue. A part le cas des binaires dont les points d'ébullition diffèrent de moins de 5°, 4 à 10 plateaux théoriques suffisent.

On sait que le nombre minimum de plateaux théoriques que doit comporter une colonne pour obtenir un enrichissement suffisant, donc une séparation, n'est grand que pour les substances de points d'ébullition voisins (constante de volatilité voisine de 1). Dans ces cas plus particulièrement une longue colonne ne donnera de séparation qu'à la condition de l'utiliser avec un taux de reflux trés élevé.

2° *Courbes équi-bénéfices.*

Ces courbes représentent les variations du taux de reflux en fonction de la constante de volatilité pour le même bénéfice, il y aurait à substituer une colonne infiniment longue à une colonne à un seul plateau théorique.

Ce réseau de courbes montre à l'évidence qu'il n'y a aucun intérêt à employer une colonne longue ou de structure compliquée tant que le taux de reflux n'est pas trés élevé. Par exemple, la substitution d'une colonne infiniment longue à une colonne à un seul plateau, se traduit par un bénéfice de 5 (c'est-à-dire que la vapeur est 5 fois plus riche en corps le plus volatil) seulement lorsque le taux de reflux est supérieur à 95 %, et cela quelle que soit la constante de volatilité.

En conséquence, il est beaucoup plus important d'employer un dispositif de réglage de ce taux de reflux assurant un taux élevé et constant que d'employer une colonne compliquée ou très longue. Une colonne longue ne s'impose que pour les séparations les plus difficiles. Plusieurs dispositifs connus sont décrits et le réglage du reflux par une minuterie est particulièrement recommandé comme étant un des seuls capables d'assurer un taux de reflux trés élevé, supérieur à 99 %.

On peut remarquer qu'au point de vue pratique il est beaucoup plus facile de construire un appareil pour régler le taux de reflux qu'une colonne à nombreux plateaux théoriques. Ces derniers appareils retenant un volume notable de liquide, une séparation fine entre les fractions est impossible, ou tout au moins difficile, dans une colonne semblable.

Nota. — L'auteur appelle « taux de reflux » le rapport de la masse de vapeur qui est condensée dans la colonne à la masse totale de vapeur qu'on y envoie. A un taux de reflux de 99 % correspond donc un coulage de 1 %. Le taux de reflux est évidemment compris entre 0 et 100 %.

P. Dubouloz et R. Rinaldi. — **Sur les propriétés optiques des couches monomoléculaires formées par un corps organique absorbant.**

La présence d'une couche monomoléculaire à la surface d'un milieu transparent ne se traduit que par des effets optiques de faible importance si le corps n'est pas absorbant. Il semble qu'il n'en soit pas de même si la substance formant la couche a une forte absorption. Nous avons étudié les rouges monomoléculaires d'hémine, corps doués d'un très fort coefficient d'extinction vers 4 000 Å. Ces couches provoquent une variation de l'angle brewstérien, si on les forme à la surface de l'eau ou de la silice. Les résultats sont parfaitement reproductibles si l'on comprime les couches par un film d'acide oléique. Le déplacement Δi est alors sensiblement proportionnel au coefficient d'extinction, atteignant 42′ pour 4 000 Å (1, 2).

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. Dubouloz et R. Rinaldi. — *Revue d'Optique*, 1954, **33**, 630.
(2) R. Rinaldi et P. Dubouloz. — *C.R.*, 1955, **240**, 1697.

Séance du 3 Décembre 1956.
(à Montpellier).

G. Double. — **Mesures électrométriques et conductimétriques comparées en milieu anhydre ou aqueux très concentré : le système acide propionique-propionate de potassium.**

On a comparé les résultats des mesures électrométriques et conductimétriques pour le système acide propionique — propionate de potassium en milieu anhydre ou aqueux très concentré : on a tracé, d'une part le réseau des courbes des potentiels E_v (électrode de verre; piles avec transport) obtenus par dilution des mélanges anhydres acide/sel potassique et, d'autre part, la courbe des conductivités de ces mêmes mélanges. Les points remarquables des deux représentations ont été comparés.

R. Gaufrès. — **Étude par spectographie Raman de la structure de l'ion oxalate : discussion de la symétrie.**

La structure de l'ion oxalate étudiée par les méthodes de la spectroscopie moléculaire, a déjà fait l'objet de plusieurs travaux, dont certains anciens (1, 2, 3). Les cristaux de certains oxalates ont aussi été étudiés par les rayons X (4).

De ces travaux, il ressort que l'ion oxalate a, dans les cristaux, la symétrie D_2, mais la symétrie de l'ion en solution

n'a jamais été discutée. On pourrait penser qu'elle est supérieure à celle de l'ion dans le cristal. C'est ce que nous avons cherché à élucider dans le présent travail.

Nous avons envisagé trois possibilités : l'ion coplanaire de symétrie D_{2h}, l'ion angulaire où les deux plans —COO font un angle quelconque (cas du cristal : 22°) dont la symétrie est D_2, enfin, cas particulier du précédent, l'ion angulaire dans lequel l'angle des deux plans —COO est de 90°, la symétrie étant alors S_{4u}. Nous donnons ici l'activité en diffusion des différentes vibrations énoncées dans la notation de PLACZEK, et l'état de polarisation des raies actives correspondantes, dans les trois symétries.

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
D_{2h}	A_{1g},P	A_{1g},P	A_{1g},P	A_{1u},ia	B_{1u},ia	B_{1u},ia
D_2	A_1,P	A_1,P	A_1,P	A_1,P	B_1,dp	B_1,dp
S_{4u}	A_1,P	A_1,P	A_1,P	B_1,dp	B_2,dp	B_2,dp

	ν_7	ν_8	ν_9	ν_{10}	ν_{11}	ν_{12}
D_{2h}	B_{2g},dp	B_{3g},dp	B_{2g},dp	B_{3u},ia	B_{2u},ia	B_{3u},ia
D_2	B_2,dp	B_2,dp	B_2,dp	B_3,dp	B_2,dp	B_3,dp
S_{4u}	E,dp		E,dp		E,dp	

P : active, polarisée.
dp : active, dépolarisée.
ia : inactive.

(Ce tableau laisse une certaine ambiguïté quant aux modes de vibration de chaque type. Précisons que ν_7 et ν_8 sont des vibrations de cisaillement de la liaison C-C, ν_{11} et ν_{12}, des vibrations de flexion de cette même liaison. Pour les autres modes, l'ambiguïté n'a pas d'importance pour la suite de l'exposé).

Nous avons obtenu d'une solution 1,23 M d'oxalate de potassium le spectre suivant :

297 cm⁻¹,*dp* 452,P 530 591 677,*dp* 776,*dp* 904,P 1074 1308,*dp* 1463,*dp* 1486,P 1584,P 1644,*dp*.

De cette description, il apparaît que :

1° La symétrie D_2 peut seule rendre compte des quatre raies polarisées.

2° Tout le spectre ne peut être attribué aux seuls ions de symétrie D_2.

Il y aurait donc au moins deux isomères de rotation, l'un de symétrie D_2, analogue à celle de l'ion dans le cristal et un autre type d'ion.

Pour l'ion de symétrie D_2, nous proposons l'attribution suivante :

$$\nu_1 = 1\,486,\ \nu_2 = 452,\ \nu_3 = 904,\ \nu_4 = 1\,584,\ \nu_5 = 776,$$
$$\nu_6 = 1\,308,\ \nu_7 = 591,\ \nu_8 = 1\,463,\ \nu_9 = 1\,644,$$
$$\nu_{10} = 1\,644,\ \nu_{11} = 677,\ \nu_{12} = 297.$$

Cette attribution présente de légères différences avec celle de Mme DOUVILLÉ, DUVAL & LECOMTE (Loc cit.). Les fréquences ν_9 et ν_{10}, déjà très voisines dans une molécule coplanaire telle que N_2O_4, ne peuvent qu'être confondues sur nos clichés.

Il existe les fréquences 530 et 1 074. Nous avons pensé qu'elle pouvaient appartenir à l'ion de symétrie S_{4u}. En effet, on peut s'attendre à ce que la plupart des fréquences de cet ion soient confondues avec les fréquences de symétrie de l'ion D_2, à l'exception des paires de fréquence de D_2 qui dégénèrent en une seule dans le groupe S_{4u}.

Pour les fréquences ν_9, ν_{10} supposées très voisines dans la symétrie D_2, la dégénérée de S_{4u} devrait être aussi confondue avec les premières à 1 644 cm⁻¹. La fréquence 530 cm⁻¹ située entre 297 et 677 cm⁻¹ peut être le résultat de la dégénérescence de ν_{11} et ν_{12}. De même 1 074 cm⁻¹, pour ν_7 et ν_8 situées à 591 et 1463 cm⁻¹. Il manquerait la fréquence ν_4 de l'ion de symétrie S_{4u} qui doit être très différente de celle que l'on observe dans l'ion D_2. Ainsi, si nos hypothèses sont exactes, dans la solution d'oxalate de potassium (assez voisine de la saturation), certains ions de symétrie analogue à celle de l'ion dans le cristal prouveraient un début d'organisation, alors que d'autres, sans contrainte dissymétrique, figureraient l'ion dans sa position d'équilibre.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. GUPTA. — *Ind. Journ. Phys.* (1936), 10, 465.
(2) F. DOUVILLE, C. DUVAL et LECOMTE. — *Bull. Soc. chim.*, (1942), 9, 548.
(3) EDSALL. — *Journ. Phys. Chim.*, (1937), 41, 133.
(4) G. A. JEFFRY et G. S. PARRY. — *Journ. Chem. Soc.*, 1952, 4864.

H. PATIN. — **Étude interférométrique de la diffusion verticale dans les liquides. Méthode du choc.**

Le choc thermique dans un milieu infini unidimensionnel est transposé dans le cas de la diffusion verticale d'un corps dans un liquide.

Les valeurs des coefficients de diffusion déduites expérimentalement pour le saccharose ou le phénol dans l'eau sont en bon accord avec celles obtenues par les méthodes classiques.

La méthode de diffusion par choc est très rapide et ne nécessite que peu de calculs ; elle peut également être utilisée comme microméthode.

E. CALVET, M. MICHEL et H. VAUGOYEAU. — **Étude microcalorimétrique de l'oxydation catalytique de l'éthylène.**

Les essais ont été faits à 250°C environ dans un microcalorimètre adapté aux moyennes et hautes températures.

L'admission d'air à la pression atmosphérique sur le catalyseur se traduit sur le thermogramme par une forte pointe exothermique suivie d'un retour rapide au zéro expérimental.

Si nous faisons ensuite le vide, nous observons une pointe endothermique beaucoup moins importante que la pointe exothermique due à l'admission d'air.

En envoyant de l'air sous faible pression (inférieure à 10 cm de mercure), on observe après la pointe exothermique un deuxième phénomène exothermique plus lent (courbe en cloche).

Si nous envoyons sur le catalyseur, après avoir fait le vide, de l'éthylène, nous observons une pointe exothermique semblable à celle produite par l'admission d'air sous pression atmosphérique.

En faisant une série de cycles éthylène-vide, nous constatons que les pointes exothermiques dues à l'admission d'éthylène diminuent rapidement.

L'interprétation de ces phénomènes est ensuite exposée par les auteurs.

A. Casadevall. — **Sur la détermination des moments dipolaires à partir des mesures effectuées sur les solutions diluées de substances polaires dans un solvant non polaire.**

En considérant comme valable l'application de la relation de Debye-Clausius-Mosotti au cas des solutions diluées de solutés polaires dans les solvants non polaires, on montre qu'il est nécessaire d'évaluer $(\overline{P}_{2\mu})_0$, la polarisation molaire partielle d'orientation du soluté en solution infiniment diluée, qui est liée à la quantité spécifique correspondante $(\overline{p}_{2\mu})_0$ par la relation : $(P_{2\mu})_0 = M_2 . (\overline{p}_{2\mu})_0$, où M_2 est la masse moléculaire du soluté dans les conditions déjà indiquées.

Si

$$p_T' = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot v'$$

$$p_D' = r' = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot v'$$

et

$$v' = \frac{1 + \sigma_2}{d}$$

sont les polarisations totales, de distorsion et le volume de $(1 + \sigma_2)$ g. de solution, il en résulte que

$$(\overline{p}_{2\mu})_0 = (\overline{p}_{T2}) - (\overline{r}_2) = \left[\frac{d(p' - r')}{d\sigma_2}\right]_{\sigma_2 = 0}$$

On peut présenter l'expression de $(\overline{p}_{2\mu})_0$ sous une forme plus pratique au point de vue expérimental, en dérivant (p'-r') par rapport à σ_2 et en passant à la limite :

$$(\overline{p}_{2\mu})_0 = b\,(\overline{v}_2)_0 + a\alpha'_0 - c\gamma'_0$$

où a, b, c, sont des termes faisant uniquement intervenir les valeurs ε_1, n_1 et v_1 caractéristiques du solvant utilisé,

$$(\overline{v}_2)_0 = (dv'/d\sigma_2)_0,\ \alpha'_0 = (d\varepsilon/d\sigma_2)_0,\ \gamma'_0 = (dn/d\sigma_2)_0.$$

Toutefois l'utilisation de la relation précédente amène quelques remarques qui se rapportent à la pureté du solvant utilisé pour les déterminations, à l'examen de la nécessité des mesures de densité, et à l'évaluation objective de α'_0 et de γ'_0.

1. — Il est expérimentalement très important de savoir si l'on peut utiliser comme solvant en vue des mesures du benzène ou du dioxanne n'ayant pas la pureté des produits étalons.

A partir de la relation de Connor-Clark et Smyth liant le moment dipolaire d'un soluté au moment dipolaire de cette même substance à l'état gazeux et à la constante diélectrique ε du solvant utilisé

$$\Delta\mu = \mu_{sol} - \mu_{gaz} = 0{,}43\ A\ (\varepsilon - 1)\ \mu_{gaz}.$$

on peut évaluer l'erreur que l'on commet sur μ_{sol} lorsque la constante diélectrique du solvant utilisé effectivement diffère de celle du solvant pur de $d\varepsilon$.

On voit ainsi que si l'on veut connaître $\Delta\mu$ avec une incertitude inférieure à 1.10^{-2} D il faut que $d\varepsilon$ soit inférieur à 3.10^{-2}

Il faut remarquer toutefois que cette conclusion est valable dans la mesure où l'impureté contenue dans le solvant ne modifie ni le nombre ni le moment dipolaire des espèces chimiques en présence.

Par ailleurs cela n'exclut pas, comme le montre un calcul d'erreur, qu'il est nécessaire de connaître les valeurs de ε, n, et d correspondant au solvant effectivemeet utilisé avec une incertitude maxima de 2.10^{-4} si l'on ne veut pas introduire sur μ une erreur supérieure à 1.10^{-2} D.

2. — Un autre problème qui a déjà fait l'objet de publications contradictoires est celui afférant à la nécessité des mesures de densités des différentes solutions.

Si l'on excepte la mesure de densité du solvant pur dont nous avons implicitement parlé plus haut, on voit à partir de la relation précédemment établie que les mesures de densité des solutions n'interviennent que dans l'évaluation du terme $(\overline{v}_2)_0$.

Si l'on s'impose que les erreurs sur les mesures de densité ne provoquent pas une erreur sur le moment supérieur à 5.10^{-3} D, il est nécessaire que $(\overline{v}_2)_0$ soit déterminé avec une incertitude inférieure à 0,07 cm^3/g pour les déterminations en solution benzénique et à 0,01 cm^3/g pour les déterminations en solution dioxannique.

D'autre part l'examen des données de la littérature montre que les valeurs de v_2 (volume spécifique) et de $\Delta v'/\Delta\sigma_2$ ne diffèrent généralement pas de (v) de plus de 0,01 à 0,02 cm^3/g.

On peut donc sans introduire d'erreur appréciable sur le moment utiliser les relations approchées

$$(\overline{p}_{2\mu})_0 = b\ v_2 + a\alpha'_0 - c\gamma'_0$$

ou

$$(\overline{p}_{2\mu})_0 = b\ \Delta v'/\Delta\sigma_2 + a\alpha'_0 - c\gamma'_0$$

suivant que l'on effectue les mesures sur un soluté solide ou un soluté liquide à la température des expériences. Ces approximations réduisent dans les deux cas les mesures de densité soit à la mesure de la densité du soluté pur liquide à 0,01 près soit à la mesure de la densité de deux solutions dans le cas d'un soluté solide.

Il est possible même dans certains cas de s'affranchir de toute mesure de densité; en effet les volumes spécifiques de la majorité des substances organiques non halogénées sont compris entre 0,9 et 1,1 et en adoptant 1 comme valeur moyenne générale on commet sur $(\overline{v}_2)_0$ une erreur maxima de 0,1 cm^3/g ce qui entraîne pas sur μ une erreur supérieure à 1.10^{-2} D pourvu que M_2/μ soit inférieur à 860 ou à 125 suivant qu'il s'agit de solutions benzéniques ou dioxanniques. Dans ce cas la relation se réduit à

$$(\overline{p}_{2\mu})_0 = b + a\alpha'_0 - c\gamma'_0.$$

3. — L'évaluation objective de $(d\varepsilon/d\sigma_2)_0$ et de $(dn/d\sigma_2)_0$ est importante parce qu'elle est liée à la précision avec laquelle on évalue ces deux grandeurs.

La méthode habituelle consiste à admettre une variation linéaire ou du second degré de ε ou de n en fonction de la fraction pondérale f_2, puis à opérer le dépouillement des données expérimentales par la méthode des moindres carrés.

Pour effectuer un dépouillement objectif des données on peut utiliser la remarque suivante : si g est une propriété intensive de la solution (comme ε ou n) on peut écrire :

$$dg/df_2 = (dg/d\sigma_2).\ 1/(1\text{-}f_2)^2$$

et pour la solution infiniment diluée

$$(dg/df_2)_0 = (dg/d\sigma_2)_0$$

Dans le cas qui nous intéresse $\alpha_0 = (d\varepsilon/df_2)_0 = \alpha'_0$
et $\gamma_0 = (dn/df_2)_0 = \gamma'_0$

Par conséquent il faut dépouiller indépendamment les données exprimées en fonction de f_2 et en fonction de σ_2 jusqu'à identité numérique des valeurs de α_0 et α'_0 ainsi que de γ_0 et γ'_0 obtenues.

J. METZGER, M. AZZARO et E. VINCENT. — **Réactivité de l'atome d'azote hétérocyclique. Études théorique et cinétique.**

Nous poursuivons parallèlement une étude théorique et une étude cinétique de la réactivité chimique de l'atome d'azote engagé dans divers hétérocycles à caractère aromatique. Nous résumons ici les conclusions de notre travail préliminaire comparatif sur la pyridine et le thiazole.

L'application à ces hétérocycles de la méthode des orbitales moléculaires dans son approximation I.C.A.O. avec chevauchement nous a permis d'établir leurs diagrammes de répartition électronique. La charge électronique portée par l'atome d'azote dans l'état fondamental est de 0,409 *e* pour le thiazole et 0,416 *e* pour la pyridine, laissant prévoir une plus grande réactivité de la dernière de ces bases dans l'attaqne par les réactifs électrophiles.

La détermination expérimentale des constantes de vitesse de la réaction (SN2) de l'iodure d'éthyle sur ces mêmes bases donne : $k_0 = 0{,}033$ litre. mole^{-1} heure^{-1} pour la pyridine et 0,017 litre. mole^{-1}. heure^{-1} pour le thiazole (solvant acétone; température 25,0° C; concentration initiale équimoléculaire de 0,705 mole. litre^{-1}).

Les deux bases se placent dans le même ordre de réactivité croissante sur le plan expérimental comme sur le plan théorique. Le résultat expérimental confirme donc la prévision théorique et apporte une justification au choix des paramètres employés dans le calcul de répartition. Le développement de cette étude est en cours.

R. JACQUIER. — **Absorption U.V. de dinitro 2-4 phénylhydrazones. Hyperconjugaison et effets stériques.**

D'une façon générale, les dinitro-2,4 phénylhydrazones (DNP) de cétones saturées présentent, dans le chloroforme, un maximum d'absorption au voisinage de 365 mμ, et les cétones α-éthyléniques absorbent spécifiquement entre 370 et 400 mμ selon le degré de conjugaison et leur degré de substitution (BRAUDE, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 498). Dans de précédentes communications (*Bull. Soc. Chim.* 1954, p. 716 et 1035; 1955, p. 8, 765 et 1395), nous avons indiqué diverses relations empiriques entre l'emplacement des maxima d'absorption et la position des substitutions alcoylées dans différentes séries.

L'intervention des effets d'hyperconjugaison avait été déjà signalé en ce qui concerne les DNP des premiers termes dans le groupe des aldéhydes aliphatiques (BARANY et PIANKA, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2217). Elle est également sensible dans la série des cyclohexényl-alcoylcétones, des styrylalcoylcétones et des phénylcycloalcoylcétones (Tableau I), bien que dans le cas de la pivalophénone, un effet stérique soit également susceptible d'intervenir (cf. HEDDEN et BROWN, JACS, 1953, **75**, 3744). Ces effets d'hyperconjugaison sont évidemment beaucoup plus prononcés pour les DNP, fortement polarisables, que pour les cétones elles-mêmes.

L'effet bathochrome observé lorsque l'on passe du dérivé de l'acétophénone à ceux de l'indanone-1 et de la tétralone-1 (Tableau I) correspond à un phénomène dont la signification théorique n'avait pas encore été précisée (HUISGEN et RAPP, *Chem. Ber.*, 1952, **85**, 826; RAMIREZ et KIRBY, JACS, 1953, **75**, 6026). Cet effet bathochrome est dû à une stabilisation plus prononcée de l'état excité, par intervention d'un plus grand nombre de formes hyperconjuguées de résonance. Une preuve supplémentaire est fournie par le comportement de la tétraméthylène-2,2 tétralone-1 dont le maximum se rapproche de celui de l'acétophénone. Qu'il ne s'agisse pas là d'un effet stérique est prouvé par l'examen des spectres des cétones elles-mêmes.

L'effet hypsochrome présenté par les DNP des benzocyclanones homologues (HUISGEN et RAPP, RAMIREZ et KIRBY, *loc cit.*) est provoqué par un effet d'ordre stérique : l'absence de couplage entre systèmes insaturés non coplanaires. Une telle inhibition stérique de la résonance est également responsable de l'absorption anormal de la bis-dinitro-2,4 phénylosazone de la cycloheptanedione-1,2 (COOK, RAPHAEL et SCOTT, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4416) et des DNP de la benzylidène-2 cycloheptanone (BRAUDE, FORBES et EVANS, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2202), de la cycloheptylidène-2 cycloheptanone (ROSENFELDER et GINSBURG, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2955), de la

TABLEAU I

(cyclohexényl)—CO—R R =	$\lambda_{max}^{CHCl_3}$ mμ	log ε
H	378	4,44
CH_3	383	4,44
cyclohexyle	372	4,36
iso-C_3H_7	370	4,38
C_6H_5 — CH = CH — CO — R R =		
H	392	4,57
CH_3	394	4,53
iso-C_3H_7	387	4,48
t-C_4H_9	375	4,42

(phényl)—CO—R R =	$\lambda_{max}^{CHCl_3}$ mμ	log ε
H	377	4,45
CH_3	380	4,44
cyclohexyle	368	4,38
iso-C_3H_7	367	4,38
t-C_4H_9	366	4,38
Indanone-1	388	4,48
Tétralone-1	388	4,46
Tétraméthylène-2,2 tétralone-1	382	4,41

pulégone (NAVES, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 370 et des Δ_4 céto-3 stéroïdes (DORFMAN, *Chem. Rev.*, 1953, **53**, 47). L'effet hypsochrome présenté par les Δ_5 céto-7 stéroïdes comparés aux Δ_4 céto-3 stéroïdes (DORFMAN, *loc. cit.*) doit par contre être attribué à une diminution de l'hyperconjugaison, facteur qui peut également intervenir pour certaines Δ_2-cyclohexénones α'-substituées (JACQUIER et ROUZIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p.1035).

Les effets bathochromes observés losqu'un noyau cyclopropanique est conjugué avec une double liaison, un noyau aromatique ou un carbonyle doivent être attribués à une hyperconjugaison C-C, rendue possible par la grande polarisabilité des électrons du noyau en C_3. Les dérivés cyclopropaniques présentent ainsi un maximum d'absorption généralement intermédiaire entre ceux des produits saturés et α-éthyléniques correspondants (ROGERS, JACS, 1947, **69**, 2544; MARIELLA, PETERSON et FERRIS, JACS, 1948, **70**, 1494; MARIELLA et RAUBE, JACS, 1952, **74**, 518 et 521). Nous avons observé des résultats analogues avec les DNP (Tableau II, 1re colonne).

Des recherches récentes ont par ailleurs montré que le noyau cyclopropanique n'apporte aucun effet de transmission dans une chaîne conjuguée (SMITH et ROGIER, JACS, 1951, **73**, 3840; EASTMAN et FREEMAN, JACS, 1955, **77**, 6642). Par contre, le spectre de l'umbellulone, comparé à celui de la dihydroumbellulone, apporte la preuve que le noyau cyclopropanique est susceptible d'exercer un effet conjugué lorsqu'il est placé à l'extrémité d'une chaîne de conjugaison (EASTMAN, JACS, 1954, **76**, 4115). Ce point a été confirmé par l'étude d'un certain nombre de DNP groupées dans le Tableau II, 2e colonne.

Nous avons enfin examiné les DNP de deux acétones cyclopropaniques, la bicyclo-(0,1,4) heptanone-7 et la bicyclo-(0,1,3) hexanone-6, qui absorbent respectivement à 378 et 383 mμ, ce qui met encore en évidence l'effet d'hyperconjugaison introduit par le noyau cyclopropanique.

TABLEAU II

DNP	$\lambda_{max}^{CHCl_3}$ mμ	log ε
n-C_3H_7 — CO — CH_3	368	4,35
CH_3 — CH = CH — CO — CH_3	380	4,44
— CO — CH_3	371	4,36
— CO — CH_3	378	4,36
CH_3 — CO — CH_3	378	4,39
n — C_3H_7 — CO — C_6H_5	380	4,40
CH_3 — CH = CH — CO — C_6H_5	386	4,46
— CO — C_6H_5	384	4,42

DNP	$\lambda_{max}^{CHCl_3}$ mμ	log ε
O	385	4,46
O	388	4,45
C_6H_5 — CH = CH — CO — C_3H_7 — n	394	4,52
C_6H_5 — CH = CH — CO —	398	4,52
C_6H_5 — CH = CH — CO —	398	4,53
O	389	4,43
O	392	4,47

J. JULLIEN et H. BODOT. — **Cinétiques des déshalogénations alcalines et acides de chloro-2 cyclohexanols.**

Nous avons commencé cette étude à partir des produits cyclaniques à 5 et 6 carbones, dans le but d'éliminer l'influence de la libre rotation qui rend imprécise la structure géométrique des produits acycliques. Nous avons ainsi étudié les chloro-2 cyclohexanols et chloro-2 cyclopentanols *cis* et *trans*. Nous avons en outre étudié les quatre homologues 1-méthylés des quatre précédents et les homologues 2-méthylés des deux dérivés cyclohexaniques. Nous avons enfin comparé à ceux-ci les chlorures de cyclohexyle et cyclopentyle et le chloro-1 méthyl-1 cyclohexane.

Les mécanismes impliqués ont pu être éclaircis et les vitesses correspondantes mesurées : la précision obtenue correspond à une erreur probable toujours inférieure à 1 %.

L'état des résultats permet dès maintenant une vue d'ensemble de la question qui est résumée très sommairement ci-dessous.

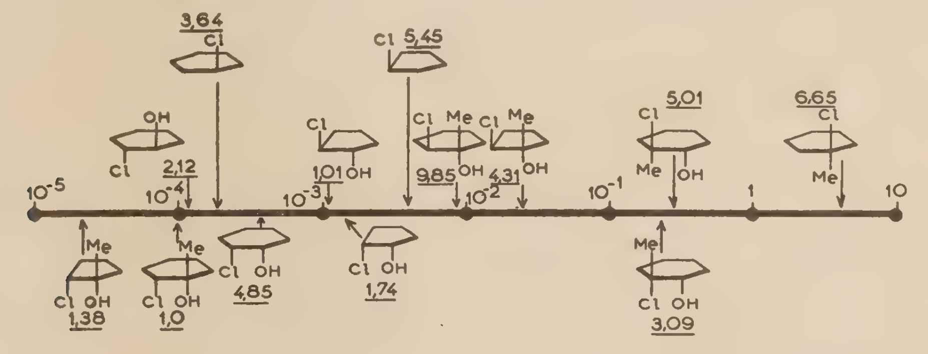
Les données expérimentales sont groupées dans le tableau ci-après (k en min-l à 100,0 °C, solvant dioxane « 50 H_2O »; chlorhydrines *trans* au-dessus de l'échelle, chlorhydrines *cis* au-dessous).

Pour les chlorhydrines trans, les caractéristiques cinétiques (ordre, effet d'ion commun négatif) et la nature des produits ont exclu une solvolyse bimoléculaire (SN_2) du chlore. Restent possible un mécanisme de participation de l'hydroxyle au départ du chlore (SNi) ou une ionisation unimoléculaire (SN_1). Cette dernière est exclue par une estimation de la vitesse unimoléculaire de solvolyse du chlore en α d'un hydroxyle par rapport à la même vitesse du chlore non substitué (effet-I de l'hydroxyle).

1) La réduction de vitesse calculée sur la base des interactions coulombiennes du dipôle $\rightarrow C^{+\delta}$ — $OH^{-\delta}$ sur les dipôles $\rightarrow C^{+\delta}$ — $Cl^{-\delta}$, respectivement dans l'état initial et l'état de transition, nous a donné un facteur voisin de 2.10^{-3}, peu dépendant de la libre rotation, par conséquent sensiblement le même pour les isomères *cis* et *trans*. 2) Le rapport des vitesses k(Me-2 Cl-2 cyclohexanol) /k(Me-1 Cl-1 cyclohexane) est considéré comme une limite inférieure de ce facteur de réduction. 3) Le rapport k(Me-1 Cl-2 cyclopentanol *cis*) /K(Cl-1 cyclopentane) est considéré comme un ordre de grandeur de ce même facteur de réduction. Les vitesses observées sont donc supérieures aux vitesses unimoléculaires estimées : elles impliquent une participation de l'hydroxyle voisin au départ du chlore dans l'état de transition. Cette participation est plus marquée pour les hydroxyles tertiaires que pour les secondaires, ce qui correspond aux propriétés nucléophiles plus marquées pour les premiers que pour les seconds.

Pour les chlorhydrines cis, les caractéristiques cinétiques (formation de produits carbonylés à la même vitesse que la minéralisation du chlore, alors que la stabilité des diols a été quantitativement contrôlée) excluent une solvolyse bimoléculaire. Reste possible une ionisation du chlore avec ou sans « assistance » d'un groupement alkyle migrateur. Cette assistance est considérée comme intervenant dans tous les cas, sauf celui du Me-1 Cl-2 cyclopentanol cis : celà résulte des vitesses observées supérieures dans tous les cas, sauf l'exception mentionnée, à la vitesse estimée d'ionisation unimoléculaire. L'assistance se manifeste progressivement selon l'ordre suivant : 1) le Me intervient très peu ou pas du tout, (Me-1 Cl-2 cyclopentanol); 2) la régression du cyle en C_6 (Me-1 Cl-2 cyclohexanol *cis*, donne l'éthylone cyclopentane); 3) l'ion hydrure (le Cl-2 cyclohexanol *cis* donne la cyclohexanone et non pas le cyclopentyl méthanol).

Les comparaisons des homologues cyclohexaniques et cyclopentaniques sont possibles dans le cas de mécanismes identiques : les interactions de non liaison plus grandes dans l'état initial des dérivés en C_5 peuvent expliquer la plus grande réactivité de ces composés.



Constantes de vitesse de la solvolyse de chloro-2 cyclanols *cis* et *trans* à 100,0 °C dans le solvant « dioxane — 50 H_2O »

R. Mestres. — **Étude du barboteur élémentaire, clé de l'étude des colonnes rectificatrices.**

L'efficacité de barbotage dans le cas du lavage d'une vapeur mixte par un solvant pur est mesurée par une méthode graphique.

Lorsque la vapeur lèche une surface liquide, l'efficacité diminue avec l'augmentation de la vitesse et tend vers une limite indépendante de la vitesse de distillation, des corps mis en œuvre, de la pression et du sens dans lequel s'effectue l'équilibre. La vitesse critique à laquelle on obtient l'efficacité limite correspond à une certaine pression exercée par la vapeur à la surface du liquide, indépendante des binaires.

La réalisation d'un état d'équilibre identique entre des corps très différents montre la grande rapidité des échanges liquide-vapeur et leur caractère statistique à l'échelle des molécules réelles.

N° I. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CONDUCTIBILITÉ DE SURFACE ET DU POTENTIEL ÉLECTROCINÉTIQUE AUX INTERFACES CONTINUS

I. — Interface verre-solution aqueuse d'électrolyte.

par A. WATILLON.

[*Université Libre de Bruxelles. Laboratoire de Chimie Analytique et Minérale.*]

(*Manuscrit reçu le* 20.5.1956.)

SOMMAIRE

Nous avons étudié l'interface verre-solution d'électrolyte au moyen des potentiels d'écoulement; nous avons également mesuré la conductance superficielle pour de très faibles concentrations d'électrolyte.

Nous avons comparé nos résultats avec la théorie de BIKERMAN relative à la conductance superficielle d'interfaces solide-liquide, basée sur le modèle de GOUY-CHAPMAN de la couche double.

Nous avons trouvé qu'il y avait accord qualitatif entre la théorie et l'expérience; néanmoins, il semble qu'il soit nécessaire de tenir compte des mobilités ioniques des ions adsorbés. Ces ions adsorbés contribuent au potentiel χ de LANGE.

I. — Introduction.

Les propriétés de la couche double peuvent être étudiées en examinant le comportement électrocinétique à l'interface liquide-solide. Ceci peut être réalisé en utilisant soit une solution colloïdale présentant un interface très grand mais mal connu, soit un diaphragme, ou mieux, un capillaire en contact avec une phase liquide.

La méthode des potentiels d'écoulement, parmi d'autres, donne des renseignements particulièrement intéressants, surtout lorsqu'on utilise des solutions très diluées d'électrolyte.

Depuis quelques années, on connaît la manière de calculer le potentiel électrocinétique à partir de ces mesures en tenant compte de la conductivité de l'interface lui-même, qui contient en général plus d'ions que la solution. Pour des raisons techniques, on n'a jusqu'à présent étudié d'une manière rigoureuse que l'interface verre-solution aqueuse d'électrolyte.

D'autre part, il existe depuis vingt ans une théorie cohérente de la conductivité de surface qui n'a jamais été comparée avec rigueur à des résultats expérimentaux. Nous montrons qu'il existe un accord qualitatif entre nos mesures et cette théorie, mais qu'il faut en réalité tenir compte, non seulement de la présence des ions du feuillet diffus, comme on le croyait généralement, mais encore de la mobilité des ions adsorbés sur la paroi. Nous pensons pouvoir intégrer la chute de potentiel due à ces derniers ions dans le potentiel χ de Lange.

2. — Choix d'un modèle de couche double.

Les ions d'une solution électrolytique en contact avec une surface chargée forment une atmosphère dont la composition varie à partir de la surface du solide pour devenir pratiquement constante à une certaine distance de la paroi. Les charges localisées à la surface et les ions de l'atmosphère diffuse forment les deux feuillets de la couche double. La répartition du potentiel et de la charge au sein de cette atmosphère a été étudiée pour la première fois par GOUY (1910, 1917), et par CHAPMAN (1913). Leurs raisonnements sont très semblables à celui qui a permis à DEBYE et HÜCKEL (1923) d'élaborer leur théorie des électrolytes forts.

Toutefois, le modèle de GOUY-CHAPMAN présente des inconvénients inhérents au fait qu'on y a assimilé les ions à des charges ponctuelles. Par la suite, STERN (1924) a perfectionné ce modèle et levé les contradictions qu'il impliquait en considérant d'une part les dimensions des ions au voisinage de la paroi; la distance entre le centre d'un ion compensateur et la surface ne peut devenir inférieure à une certaine limite δ. Il propose de diviser le feuillet liquide de la couche double en deux régions : l'une, d'épaisseur δ, se comporte comme une couche d'ions « adsorbés » tandis que l'autre, qui s'étend depuis $x = \delta$ jusqu'à $x = \infty$ est analogue au feuillet diffus de GOUY-CHAPMAN. L'interface et la couche d'ions « adsorbés » formeraient un condensateur moléculaire dans lequel le potentiel tomberait de ψ_0 $(x = 0)$ jusqu'à ψ_δ $(x = \delta)$

suivant une loi linéaire. De plus, STERN affecte aux ions du condensateur moléculaire un potentiel d'adsorption spécifique Φ_i caractéristique pour chaque ion considéré. Il explique ainsi les effets différents de plusieurs ions de même valence. La chute totale de potentiel dans la phase liquide ψ_δ, est répartie entre un potentiel ψ_δ dans la partie diffuse et un potentiel $\psi_o - \psi_\delta$ dans la couche de Stern. On peut montrer que même si ψ_o est constant, ψ_δ décroît lorsque l'on augmente la force ionique. Ceci joue un rôle important dans l'interprétation des phénomènes électrocinétiques sauf lorsque l'on utilise des solutions extrêmement diluées.

Dans un autre ordre d'idées, et en accord avec les conceptions de LANGE (1933), pour une phase considérée, isolée dans le vide, et possédant une espèce ionique mobile en son sein, on peut distinguer le potentiel interne de GALVANI φ, et le potentiel externe de VOLTA ψ, par rapport au vide, ainsi que le saut superficiel de potentiel χ. Dans une phase unique, les potentiels de VOLTA et de GALVANI sont évidemment déterminés par l'état de charge de la phase considérée. Pour deux phases en contact, les différences entre les potentiels de VOLTA ou entre les potentiels de GALVANI sont uniquement déterminés par l'état de charge de l'interface. Cette différence entre les potentiels de GALVANI ne peut être mesurée d'une manière simple; on peut seulement étudier son évolution en fonction de la composition respective des deux phases. LANGE attribue comme origine au potentiel χ l'orientation des dipoles de la dernière couche de particules constituant la surface de l'une des phases. A l'équilibre des potentiels électrochimiques, on aura, pour chaque espèce ionique i présente dans chacune des deux phases

(I et II) : $$\mu_i^{I} + v_i F \varphi^{I} = \mu_i^{II} + v_i F \varphi^{II}$$

ou encore

$$\mu^{I}_i + v_i F \psi^{I} + v_i F \chi^{I} = \mu_i^{II} + v_i F \psi^{II} + v_i F \chi^{II}.$$

Dès lors, la différence entre les potentiels de GALVANI des deux phases vaudra :

$$\Delta\varphi = \frac{\mu_i^{II} - \mu_i^{I}}{v_i F}$$

et la différence entre les potentiels de VOLTA vaudra

$$\Delta\psi = (\mu_i^{I} - \mu_i^{II}) + (v_i F \chi^{I} - v_i F \chi^{II})$$

En conséquence, l'expression de $\Delta\varphi$ prendra la forme :

$$\Delta\varphi = \Delta\psi + (\chi^{I} - \chi^{II}).$$

A l'interface liquide-solide, qui nous intéresse, nous pouvons écrire, pour une concentration donnée en électrolyte :

$$\Delta\varphi = \psi_o + \chi.$$

En général, lorsque la composition des deux phases ne varie pas trop, on considère que χ reste pratiquement constante. Toutefois, les travaux de MACKOR (1951) portant notamment sur l'étude de l'orientation des molécules du solvant à la surface des micelles d'une suspension colloïdale d'iodure d'argent dans des mélanges eau-acétone ont montré que cette manière de voir était par trop simple et qu'il fallait tenir compte de la variation du potentiel χ due au réarrangement de molécules dipolaires du solvant le long de la phase solide.

Dans un autre ordre d'idées, VERWEY (1946) a considéré que puisque les ions de l'interface ne sont pas entourés d'une manière symétrique, ils subissent l'effet de forces qui ne sont plus compensées et la distance entre ces ions et leurs premiers voisins n'est pas nécessairement la même qu'au sein du cristal. Pour divers halogénures alcalins, il a admis que les distances interioniques étaient déjà normales dans le second plan réticulaire et négligé la polarisabilité des cations. Il a montré que les anions sont toujours faiblement repoussés vers l'extérieur du cristal et les cations fortement attirés vers l'intérieur. Quel que soit le milieu extérieur, il existe à la surface du cristal une couche double dont le feuillet négatif est généralement placé vers l'extérieur. Cette couche intercristalline serait responsable d'au moins une partie du potentiel χ.

Enfin, WEYL (1951, 1953) a considéré les différents phénomènes qui pouvaient provoquer une diminution de l'énergie libre superficielle d'un cristal à réseau ionique mis en contact avec une solution d'électrolyte. Il y aurait en particulier compétition entre l'adsorption spécifique des ions susceptibles de s'incorporer au réseau et une déformation superficielle du type prévu par VERWEY. Les deux phénomènes, adsorption et déformation du réseau, ont pour conséquence immédiate de faire apparaître à la surface une couche d'anions très déformés sous laquelle sont enfouis les cations, en retrait, du premier plan réticulaire.

La différence fondamentale entre les hypothèses de VERWEY et de WEYL consiste en ce que ce dernier postule que la distorsion superficielle se fait sentir jusqu'à une profondeur de plusieurs centaines d'angströms. Cette distorsion ne sera possible que s'il existe une zone de transition d'une certaine épaisseur entre la structure superficielle et le réseau non perturbé.

En résumé, il semble logique d'admettre que la chute totale de potentiel à travers l'interphase peut être décomposée en un potentiel de la partie diffuse (GOUY-CHAPMAN), une chute de potentiel linéaire dans le condensateur moléculaire (STERN), du moins en solution suffisamment concentrée, et en un potentiel χ dû à diverses causes, notamment à l'orientation des dipoles de solvant le long de la paroi et à

une distorsion affectant soit un seul, soit plusieurs plans réticulaires.

3. — Conductivé de surface.

La conductivité de surface est due au déplacement le long de la paroi des ions qui constituent, du moins d'après les théories classiques, la partie diffuse de la couche double. Elle est donc composée d'un terme positif, dû à l'excès d'ions compensateurs, de signe contraire au signe des ions du feuillet rigide, et d'un terme négatif, dû à l'appauvrissement dans la phase liquide proche de la surface, des ions de même signe que ceux de la paroi.

Pour chaque espèce ionique, la conductivité de surface comporte deux composantes distinctes, l'une d'origine électroosmotique, l'autre due à la migration ionique.

La composante électroosmotique résulte du fait que le feuillet diffus se déplace par rapport à la surface, en solution diluée, ou par rapport au condensateur moléculaire, en solution plus concentrée. Ce déplacement de charge crée un courant électroosmotique qui s'ajoute algébriquement au courant ionique. L'effet de ce courant se traduit par une variation apparente des mobilités ioniques. Dans le cas d'une paroi chargée négativement, la mobilité apparente des cations dans le feuillet diffus vaut $u_c + u_{eo}$ et celle des anions $u_a + u_{eo}$; u_c et u_a sont les mobilités réelles, u_{eo} la mobilité électroosmotique.

La contribution de la migration ionique à la conductivité de surface résulte de ce que les concentrations ne sont pas les mêmes dans l'interphase et dans la solution. Tenant compte de ce que la conductance de l'interphase est égale au produit du nombre d'ions qu'il renferme par leur charge et par leur mobilité, on trouve que cette conductance par unité de surface vaut, en accord avec BIKERMAN (1933, 1934, 1935) :

$$vFC\left[\int_0^\infty N_c(u_c + u_{eo})\,dx + \int_0^\infty N_a(u_a + u_{eo})\,dx\right]$$

où N_c est le rapport entre la concentration C_c^x des cations à une distance x d'une paroi négative et la concentration C_c^∞ des cations au sein de la solution. De même, $N_a = C_a^x / C_a^\infty$

Il suffit de défalquer de cette expression la conductance qui existerait en l'absence de couche double pour obtenir l'expression de λ_s, la conductivité de surface mesurable expérimentalement comme valeur d'excès, en admettant que celle-ci est uniquement due aux ions du feuillet diffus :

$$\lambda_s = vFC\Big[\int_0^\infty (N_c - 1)u_c\,dx + \int_0^\infty (N_a - 1)\,u_a\,dx + \int_0^\infty (N_c - N_a)\,u_{eo}\,dx\Big].$$

Les deux premiers termes de cette équation représensentent la contribution des migrations ioniques respectives du cation et de l'anion, alors que le troisième représente la contribution électroosmotique globale.

BIKERMAN (1933) a intégré cette expression en admettant que la contribution électroosmotique λ_s^{eo} était donnée par l'équation de SMOLUCHOWSKI (1905) :

$$\lambda_s^{eo} = \left(\frac{D\zeta}{4\pi}\right)^2 \frac{\varkappa}{\eta}$$

où $\varkappa$ représente l'inverse de l'épaisseur de la couche double, ζ le potentiel électrocinétique, η la viscosité et D la constante diélectrique.

Pour le cas d'une paroi chargée négativement, et toujours pour un électrolyte symétrique, BIKERMAN obtient une équation qui peut finalement s'écrire :

$$\lambda_s = \sqrt{\frac{DRT}{2\pi F^2}}\sqrt{c}\Big[\left(\exp\frac{vF\zeta}{2RT} - 1\right)\left(\Lambda_c + \frac{DRT}{2\pi\eta v}\right) + \left(\exp - \frac{vF\zeta}{2RT} - 1\right)\left(\Lambda_a + \frac{DRT}{2\pi\eta v}\right)\Big]$$

où Λ_c et Λ_a sont les mobilités équivalentes à dilution infinie, respectivement du cation et de l'anion. On voit que la conductivité de surface est une fonction rapidement croissante du potentiel ζ. D'autre part, pour une valeur donnée de ζ, la conductivité de surface est proportionnelle à $\sqrt{C}$. En général, lorsqu'on augmente la concentration en électrolyte, le potentiel diminue légèrement par compression de la couche double, de sorte que ces deux actions antagonistes se compensent plus ou moins. On n'assiste donc pas à une forte variation de la conductivité de surface; parfois, c'est un effet qui l'emporte, parfois c'est l'autre, et la variation n'est pas monotone.

Nous montrons plus loin que d'autres effets semblent encore apporter une contribution à la valeur de λ_s mesurée expérimentalement.

4. — Potentiel électrocinétique à l'interface liquide-solide.

L'étude des phénomènes électrocinétiques permet de définir un potentiel ζ entre le plan de glissement et une solution d'électrolyte. On a remarqué depuis longtemps que le potentiel ζ était très différent du potentiel ψ_o, différence de potentiel entre l'interface et la solution. ζ, contrairement à ψ_o, est très sensible aux électrolytes indifférents. Il en résulte que le plan de glissement ne coïncide pas avec la surface du solide. Pour interpréter ce fait expérimental, on admet que les ions de la couche de STERN sont solidaires du solide, du moins au point de vue électrocinétique. Dans ces conditions, le potentiel ζ

devrait être identique au potentiel ψ_δ. Cette hypothèse est par trop simple, mais il n'en reste pas moins vrai que ζ s'identifie beaucoup plus à ψ_δ qu'à ψ_o.

Des travaux récents de MAZUR et OVERBEEK (1951), de OVERBEEK (1953), de OVERBEEK et VAN EST (1953) et de JANSSEN (1953) ont montré qu'il était possible de définir les paramètres électrocinétiques d'un système sans faire aucune hypothèse sur la géométrie de celui-ci, pour autant que la conductivité de surface puisse être considérée comme négligeable.

Lorsqu'on désire précisément travailler en solution très diluée et étudier les relations qui existent entre ζ et la conductivité de surface, il faut absolument avoir recours à un système de géométrie simple, par exemple un capillaire.

Après les travaux de QUINCKE, HELMHOLTZ et SMOLUCHOWSKI, PORTER (1921), BIKERMAN (1933), RUTGERS (1940) et WOOD (1946) dérivèrent des équations générales pour l'électroosmose et le potentiel d'écoulement, où il est tenu compte de l'extraconductivité due à l'excès d'ions au voisinage de la paroi.

RUTGERS et de SMET (1947) ont pu étudier le potentiel ζ d'un même capillaire à l'aide des deux méthodes précitées et trouvent pour la première fois un bon accord entre elles.

Dans le présent travail, nous n'utiliserons que des solutions très diluées; aussi emploierons-nous l'équation de HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI corrigée par les conductivités de surface comme l'a proposé RUTGERS.

5. — Description générale de l'appareil.

L'appareil de mesure des potentiels d'écoulement représenté schématiquement à la figure 1 comprenait deux réservoirs A et B séparés par un capillaire C

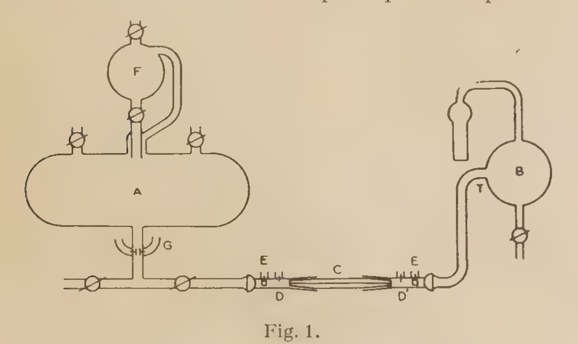


Fig. 1.

de longueur et de diamètre parfaitement déterminés. On force le liquide à passer de A en B en exerçant une pression connue dans le premier récipient; le liquide qui a traversé le capillaire déborde du tropplein T et se déverse en B, où règne une atmosphère d'azote. L'écoulement fait apparaître une différence de potentiel entre les électrodes D et D' placées aux extrémités du capillaire. On mesure ce potentiel d'écoulement au moyen d'un dispostif potentiométrique et d'un électromètre approprié.

Pour évaluer la conductivité de surface, nous mesurons la résistance du liquide compris entre les électrodes D et D', connectées dans un pont de WHEATSTONE à très haut isolement. L'électromètre servait d'instrument de zéro.

Les deux paires d'électrodes E et E', situées de part et d'autre du capillaire, permettent de s'assurer de la mise à l'équilibre de concentration de l'ensemble de l'appareil et de détecter d'éventuelles pollutions de la solution utilisée. Cette condition s'est avérée indispensable et nous n'avons retenu que le résultat des mesures telles que les deux valeurs de λ_o, mesurées en E et E', ne différeraient pas de plus de 1 %. C'est à partir de cette valeur de λ_o qu'on déterminait la composition exacte de la solution.

Nos essais ayant porté sur des solutions extrêmement diluées ($C \leqslant 10^{-5}$ éq./l), nous avons dû apporter un soin tout particulier à la préparation de l'eau et des solutions utilisées. On sait qu'au contact de l'air ambiant, l'eau acquiert une conductivité assez élevée, voisine de 10^{-6} Ω^{-1} cm^{-1}, due pour la plus grande part à de l'acide carbonique, dont la concentration est de l'ordre de $1{,}5 . 10^{-5}$ mole/litre. Pour nous débarrasser de ces impuretés, nous avons eu recours à un traitement aux échangeurs d'ions. Utilisant une résine du type AMBERLITE monobed MB3, constituée par le mélange d'une résine sulfonique acide fort, échangeur de cations, et d'une résine ammonium quaternaire base forte, échangeur d'anions, nous avons obtenu une eau de conductivité

$$\lambda_o = 0{,}7 . 10^{-7}\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}$$

pour un débit de 4 litres/heure. L'eau sortant de la colonne était directement recueillie dans le récipient A et n'était jamais mise en contact avec l'air ambiant.

Nous avons vérifié l'absence presque totale dans notre eau de substances tensio-actives (*). La tension superficielle d'une eau tridistillée a été estimée à 72,5 dynes/cm à 20°; celle de l'eau préparée par échangeurs était de 71,5 dynes/cm. De plus, la tension superficielle de l'eau tridistillée touchée en surface par de la graisse APIEZON M, utilisée pour lubrifier nos robinets, est tombée de 0,3 dyne/cm seulement.

A l'aide de cette eau on préparait une solution électrolytique contenant environ 10^{-3} éq./l, qui

(*) Les mesures de tension superficielle ont été effectuées pour nous au laboratoire du professeur DEFAY par J. HOMMELEN. Nous tenons à les remercier pour l'aide qui nous a été apportée.

était placée dans le dispositif F, et d'où on l'écoulait suivant les besoins dans l'eau pure du récipient A.

L'ensemble de l'appareil était rempli d'azote physiquement pur.

Comme il existe dans la littérature de bonnes mesures électrocinétiques sur des parois de verre Iéna 16^{III}, c'est celui-ci que nous avons utilisé comme capillaire.

Pour mesurer en courant continu des résistances qui peuvent dépasser 10^{11} ohms, il faut soigner tout particulièrement l'isolement du système, afin d'éviter des courants de fuite. L'ensemble de l'appareil était placé dans l'atmosphère desséchée d'un thermostat à air dont les fluctuations de température ne dépassaient pas 0,1°. Tous les circuits électriques étaient isolés sur polystyrène; les canalisations amenant l'azote étaient en polyéthylène.

Les capillaires utilisés avaient un diamètre d'environ 0,15 mm. Celui-ci était suffisamment petit pour assurer un rapport périmètre/section conduisant à un effet de surface mesurable; il était suffisamment grand pour que les résistances ne dépassent guère 10^{11} ohms et pour que le débit du liquide assure une égalisation assez rapide des concentrations avant et après le capillaire. Ainsi, sous une pression de 1 atm., le temps requis pour la mise à l'équilibre était de 20 min après chaque enrichissement en électrolyte.

Les extrémités des capillaires étaient scellées, rodées dans la masse, puis découpées à la scie, ce qui permettait une mesure précise de la longueur séparant leurs faces planes terminales. On remplissait ensuite les capillaires à l'aide de mercure très pur et on déterminait leur résistance électrique à l'aide d'un pont permettant d'apprécier le millième d'ohm. Finalement, on obtenait le diamètre à $\pm$ 0,1 %.

Les électrodes D et D′ servant à mesurer les potentiels d'écoulement et la résistance du capillaire rempli de solution, étaient constituées par des électrodes impolarisables en AgI de 3 mm² de surface.

Les paires d'électrodes de conductivité E et E′ étaient constituées par des lames carrées en platine de 5 mm de côté. Leur constante résistivite était respectivement de 6,10 et de 5,34. Ces électrodes n'ont pas été platinées afin d'éviter la pollution des solutions très diluées, par désorption d'impuretés adsorbées sur le noir de platine.

6. — Étude de l'interface verre-solution aqueuse d'électrolyte

Avant d'aborder l'exposé de nos mesures sur ces systèmes, nous allons décrire brièvement le type de représentation que nous avons adoptée. Nous portons en ordonnées ζ_ρ et ζ_R, calculés respectivement par l'équation de Helmolthz-Smoluchowski et par l'équation corrigée en tenant compte de la conductivité de surface; sur une autre ordonnée, nous portons λ_s en $10^{-10}\ \Omega^{-1}$. En abscisse, on pourrait porter la concentration en électrolyte obtenue à partir de λ_o, dont on aurait soustrait la conductivité de l'eau pure. Comme l'eau de départ n'a pas effectivement la conductivité de l'eau pure ($0{,}55.10^{-7}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$), on néglige en procédant ainsi les impuretés ioniques contenues dans celle-ci, et qui peuvent avoir une action importante sur la valeur de ζ à ces dilutions très fortes. Aussi avons-nous jugé plus prudent de choisir comme abscisse λ_o et de discuter pour chaque quantité d'électrolyte ajoutée quelles étaient les concentrations des diverses espèces ioniques en présence et quelle était l'importance de leur contribution respective à la conductivité de surface du feuillet diffus.

Il est à remarquer que la relation $\zeta_R/\log \lambda_o$ est approximativement linéaire pour des dilutions suffisantes, alors que la relation $\zeta_R/\log C$ précitée donne des courbes qui s'incurvent vers le bas lorsque la concentration tend vers zéro, même pour un électrolyte indifférent, ce qui est difficilement explicable; si d'autre part, on tient compte d'un certain taux d'impuretés, rendant la concentration ionique réelle plus forte que celle indiquée, on voit que la relation tend à devenir linéaire dans tout le domaine de concentrations où la couche double est très peu comprimée.

TABLEAU I *a*

Système Iéna 16^{III} (intact) — KI.
Capillaire : 1 = 9,78 cm; $r = 75{,}2.10^{-4}$ cm;
constante résistive : $5{,}515.10^4$.

λ_o, $\Omega^{-1}\ cm^{-1}$	V/P volt/mm Hg.	$R.10^{-10}$, Ω	$\lambda_s.10^{10}$ Ω^{-1}	$-\zeta_R$, *m*V	$-\zeta_\rho$, *m*V
$2{,}22\ .10^{-7}$	0,41	12	$8{,}9 \pm 0{,}2$	184	89
$3{,}25\ .10^{-7}$	0,321	10	$8{,}5 \pm 0{,}3$	173	103
$3{,}96\ .10^{-7}$	0,276	9,2	$8{,}2 \pm 0{,}4$	162	107
$6{,}25\ .10^{-7}$	0,196	6,9	$6{,}5 \pm 0{,}5$	153	120
$6{,}65\ .10^{-7}$	0,187	6,5	$6{,}8 \pm 0{,}6$	155	122
$9{,}52\ .10^{-7}$	0,139	4,9	$6{,}4 \pm 0{,}8$	153	129
$1{,}105.10^{-6}$	0,121	4,24	$7{,}3 \pm 0{,}9$	150	129
$1{,}975.10^{-6}$	0,067	2,51	$8{,}1 \pm 1{,}6$	144	130
$3{,}56\ .10^{-6}$	0,037	1,44	$9{,}2 \pm 2{,}6$	139	129

TABLEAU I *b*

Essais de calcul de la conductivité de surface du feuillet diffus (verre — KI).

Première hypothèse.

λ_o, $\Omega^{-1}\ cm^{-1}$	$-\zeta_R$, *m*V	Contribution H_2O + $H_2CO_3.10^{10}$, Ω^{-1}	Contribution $KI.10^{10}$, Ω^{-1}	$\lambda_s.10^{10}$, Ω^{-1}
$0{,}55.10^{-7}$	203	—	2,04	2,04
$2{,}22.10^{-7}$	176	—	2,49	2,49
5.10^{-7}	161	—	2,68	2,68
10^{-6}	151	—	3,06	3,06
5.10^{-6}	133	—	4,5	4,5

Deuxième hypothèse.

λ_o, $\Omega^{-1}\,cm^{-1}$.	$-\zeta_R$, mV	Contribution H_2O + $H_2CO_3.10^{10}$, Ω^{-1}.	Contribution $KI.10^{10}$, Ω^{-1}.	$\lambda_s.10^{10}$, Ω^{-1}.
—	—	—	—	—
$0{,}55.10^{-7}$	203	4,2 ($H_2CO_3 = 0$)	—	4,2
$2{,}22.10^{-7}$	176	2,5 ($H_2CO_3 = 0$)	2,1	4,6
5.10^{-7}	161	1,8 ($H_2CO_3 = 0$)	2,5	4,3
10^{-6}	151	1,4 ($H_2CO_3 = 0$)	3	4,4
5.10^{-6}	133	1 ($H_2CO_3 = 0$)	4,5	5,5

Troisième hypothèse.

λ_o, $\Omega^{-1}\,cm^{-1}$	$-\zeta_R$, mV	Contribution H_2O + $H_2CO_3.10^{10}$, Ω^{-1}.	Contribution $KI.10^{10}$, Ω^{-1}.	$\lambda_s.10^{10}$, Ω^{-1}.
—	—	—	—	—
$0{,}55.10^{-7}$	203	4,2 ($H_2CO_3 = 0$)	—	4,2
$2{,}22.10^{-7}$	176	5,5	—	5,5
5.10^{-7}	161	4	2	6
10^{-6}	151	3,2	2,7	5,9
5.10^{-6}	133	2,2	4,4	6,6

L'étude de ζ_R en fonction de $\log \lambda_o$ permet encore d'extrapoler la relation linéaire trouvée jusqu'à la valeur $\lambda_o = 0{,}55.\,10^{-7}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$, ce qui donne avec une assez bonne approximation la valeur de ψ_o pour une surface de verre immergée dans de l'eau absolument pure.

Pour notre premier système, Iéna 16^{III} — KI dont les valeurs expérimentales de ζ_R, ζ_ρ et λ_s sont indiquées à la figure 2 et au tableau I *a*, nous avons calculé à titre indicatif les valeurs de λ_s en considérant d'abord la conductivité de surface comme étant la somme des contributions partielles des ions K^+ et I^-, supposés assurer à eux seuls la conductivité de surface du feuillet diffus (fig. 2, courbe I et tableau I *b*).

Ensuite, nous avons tenu compte de la dissociation de l'eau, qui réalise un apport de H^+ et de OH^- dont la concentration est fixe, et dont la contribution à λ_s, qui sera uniquement fonction de ζ_R, va s'ajouter à celle des K^+ et des I^-, pour chaque valeur de λ_o considérée. L'équation de BIKERMAN prend alors la forme :

$$\lambda_s = \sqrt{\frac{DRT}{2\pi F^2}}\left\{\left[\sqrt{c_{KI}}\left(\Lambda_{K^+} + \frac{DRT}{2\pi\eta}\right) + K_w^{1/4}\left(\Lambda_{H^+} + \frac{DRT}{2\pi\eta}\right)\right]\left(\exp\frac{F\zeta}{2RT} - 1\right) + \left[\sqrt{c_{KI}}\left(\Lambda_{I^-} + \frac{DRT}{2\pi\eta}\right) + K_w^{1/4}\left(\Lambda_{OH^-} + \frac{DRT}{2\pi\eta}\right)\right]\left(\exp - \frac{F\zeta}{2RT} - 1\right)\right\}.$$

Les résultats sont repris au tableau II *b* et à la figure 2, courbe II.

Enfin, comme nous avons de bonnes raisons de croire que dans nos mesures, la teneur en ions métalliques résiduels dans l'eau de départ était très faible, nous avons considéré que l'impureté ne pouvait être autre que du CO_2 dissous. Les pollutions très faibles mais presque inévitables pendant la préparation d'une expérience ont évidemment la même cause.

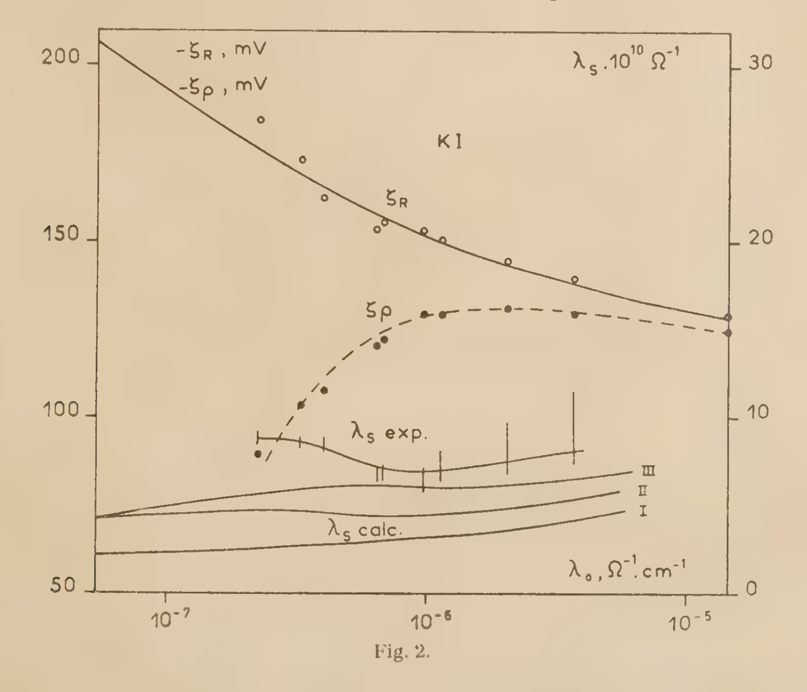


Fig. 2.

Afin d'étudier cet effet, nous avons calculé, pour

des valeurs usuelles de la conductivité de notre eau de départ (0,6 à 2,4.10^{-7} Ω^{-1} cm^{-1}) les concentrations correspondantes en H^+, CO_3H^- et OH^- (fig. 3, tab. II).

TABLEAU II

Contribution à λ_0 de H^+, CO_3H^- et OH^- pour diverses concentrations en H_2CO_3.

$C_{H_2CO_3}$	$\Lambda_{H_2CO_3}$	α	$C_{CO_3H^-}$	C_{H^+}	C_{OH^-}	λ_0, Ω^{-1} cm^{-1}.
—	—	—	—	—	—	—
2.10^{-8}	375	0,95	1,9.10^{-8}	1,2.10^{-7}	9,2.10^{-8}	0,61.10^{-7}
5.10^{-8}	355	0,90	4,5.10^{-8}	1,5.10^{-7}	7,3.10^{-8}	0,68.10^{-7}
10^{-7}	333	0,845	8,5.10^{-8}	1,9.10^{-7}	5,8.10^{-8}	0,81.10^{-7}
2.10^{-7}	296	0,75	1,5.10^{-7}	2,6.10^{-7}	4,2.10^{-8}	1,06.10^{-7}
5.10^{-7}	237	0,60	3.10^{-7}	4,1.10^{-7}	2,7.10^{-8}	1,62.10^{-7}
10^{-6}	191	0,484	4,8.10^{-7}	5,9.10^{-7}	1,9.10^{-8}	2,31.10^{-7}

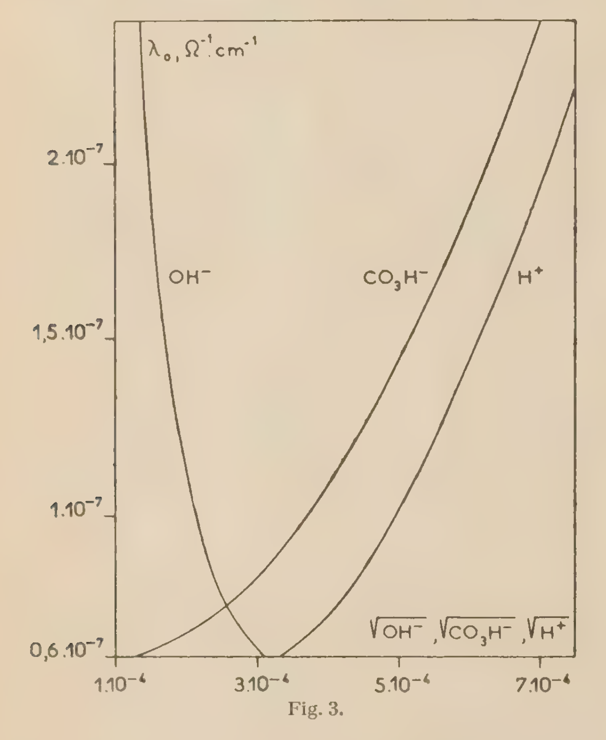


Fig. 3.

A l'aide de ces valeurs, nous avons pu calculer la contribution des ions K^+, H^+, CO_3H^-, I^- et OH^- pour chaque valeur particulière du couple ζ_R, λ_0 à l'aide de l'expression :

$$\lambda_s = \sqrt{\frac{DRT}{2\pi F^2}} \Big\{ \Big[\sqrt{[K^+]} \left(\Lambda_{K^+} + \frac{DRT}{2\pi\eta} \right) + \sqrt{[H^+]} \left(\Lambda_{H^+} + \frac{DRT}{2\pi\eta} \right) \Big] \left(\exp \frac{F\zeta}{2RT} - 1 \right) + \Big[\sqrt{[I^-]} \left(\Lambda_{I^-} + \frac{DRT}{2\pi\eta} \right) + \sqrt{[CO_3H^-]} \left(\Lambda_{CO_3H^-} + \frac{DRT}{2\pi\eta} \right) + \sqrt{[OH^-]} \left(\Lambda_{OH^-} + \frac{DRT}{2\pi\eta} \right) \Big] \left(\exp - \frac{F\zeta}{2RT} - 1 \right) \Big\}.$$

Les résultats obtenus suivant cette troisième hypothèse sont également consignés dans le tableau II *b* et permettent de construire la courbe III de la figure 2.

C'est ce genre de calcul que nous allons effectuer pour l'ensemble des sytèmes verre-électrolyte que nous avons étudié. Les courbes construites à partir de ces calculs permettront à notre avis d'apprécier quelle est la partie de la conductivité de surface mesurée expérimentalement qui est due au feuillet diffus. En général, on constate que la valeur calculée pour le feuillet diffus est toujours plus faible que la valeur expérimentale. Dans notre première mesure, on constate un écart de 10 à 30 % entre les valeurs mesurées et calculée. Ceci peut être attribué au fait que la paroi porte encore, aux faibles concentrations, un très petit nombre d'ions adsorbés, supposés mobiles sur la surface.

Le concept d'ions adsorbés sur la surface et cependant doués d'une certaine mobilité le long de celle-ci peut se comprendre à la lumière des travaux de DE BOER (1950). En effet, cet auteur a calculé la contribution des diverses interactions à l'énergie d'adsorption, notamment d'un ion Cl^- par un cristal de NaCl, selon que cet ion est fixé immédiatement au-dessus d'un ion Na^+ ou au-dessus du centre d'une maille.

Considérant respectivement les forces de COULOMB, la polarisation du Cl^- par le cristal de NaCl, la polarisation de NaCl par Cl^-, les forces d'attraction de van DER WAALS et les forces de répulsion de BORN, DE BOER trouve des énergies d'adsorption de 25,5 Kcal/mole dans le premier cas et de 26,2 Kcal/mole dans le second. Si ces calculs sont valables, car l'auteur attire l'attention sur l'audace de certaines hypothèses de base, il en résulterait que la migration d'un ion adsorbé à la surface d'un cristal n'exigerait que peu d'énergie. Nous pensons que dans notre étude sur le verre, les estimations précédentes peuvent cependant nous servir d'indication.

TABLEAU III *a*

Systéme Iéna 16^{III} (intact) — $AgNO_3$.
Capillaire : l = 9,78 cm ; r = 75.2.10[illegible] cm ;
constante résitive : 5,515.10^4.

λ_0, Ω^{-1} cm^{-1}	V/P volt/mm Hg.	R.10^{-10}, Ω	λ_s.10^{10} Ω^{-1}	$-\zeta_R$, *m*V	$-\zeta_\varphi$, *m*V
—	—	—	—	—	—
1,89.10^{-7}	0,419	13	8,8 ± 0,2	174	77
2,69.10^{-7}	0,364	11	8,7 ± 0,3	173	96
3,06.10^{-7}	0,351	11,5	6,5 ± 0,3	165	105
5,70.10^{-7}	0,209	7,4	6,4 ± 0,5	152	117
1,06.10^{-6}	0,121	4,6	5,0 ± 0,7	142	126
1,54.10^{-6}	0,086	3,25	6 ± 1	143	130
2,41.10^{-6}	0,0553	2,15	6 ± 2	(132)	131
3,34.10^{-9}	0,0396	1,59	5 ± 2	134	130
4,83.10^{-6}	0,0272	1,12	3 ± 2	131	129
7,1 .10^{-6}	0,0180	0,763	4 ± 2	127	125
1,21.10^{-5}	0,0103	0,459	− 2 ± 9	121	122

TABLEAU III *b*

Calcul de la conductivité du feuillet diffus (verre — $AgNO_3$).

λ_o, Ω^{-1} cm^{-1}	$-\zeta_R$, *m*V	Contribution H_2O + $H_2CO_3 . 10^{10}, \Omega^{-1}$	Contribution $AgNO_3 . 10^{10}, \Omega^{-1}$	$\lambda_s . 10^{10}$ Ω^{-1}
—	—	—	—	—
$0,55 . 10^{-7}$	196	3,7 ($H_2CO_3 = 0$)	—	3,7
$1,9 . 10^{-7}$	174	4,8	—	4,8
$5 . 10^{-7}$	155	3,2	1,8	5
10^{-6}	140	2,4	2	4,4
$5 . 10^{-6}$	130	1,9	3,9	5,8

Les résultats relatifs aux systèmes verre-$AgNO_3$ (tableaux III *a* et III *b*, fig. 4) et verre-KCl (tableaux IV *a* et IV *b*, fig. 5) montrent un comportement assez analogue au système verre-KI précité. Pour les trois sytèmes étudiés, l'écart entre les valeurs de λ_s mesurées et calculées sur le modèle du feuillet diffus, semblent rester grossièrement constantes, ce qui signifierait que la désorption des ions préexistant sur la paroi ne paraît pas se produire ou qu'un échange a lieu avec les ions de la solution. Il faut se garder de conclure trop hâtivement car la précision sur λ_s expérimentale, qui est une valeur d'excès. n'est pas très grande.

Pour le système verre-KCl, l'écart entre λ_s calculée et mesurée atteint environ 100 %. Si pour une valeur de λ_o de $5 . 10^{-7}$ Ω^{-1} cm^{-1}, moyenne pour nos mesures, on calcule la grandeur de ζ_R correspondant aux résultats expérimentaux trouvés pour λ_s, en supposant que la conduction de surface se produit uniquement dans le feuillet diffus; on trouve des potentiels supérieurs d'environ 25 % aux valeurs de ζ_R mesurées pour cette concentration; or, la dispersion des points expérimentaux, due à l'erreur causée par la pollution éventuelle, nous permet de connaître la valeur de ζ_R à ± 3 ou 4 %. Il faut donc bien admettre qu'il existe une contribution à la conductivité de surface due aux ions constituants la dernière couche du solide ou liés à celle-ci. Si ce sont les ions adsorbés qui sont mobiles, dans la mesure précitée, la contribution supplémentaire à la conductivité de surface pourrait être attribuée à la non-reproductibilité de l'extraction au mélange sulfo-nitrique des derniers ions éventuellement adsor-

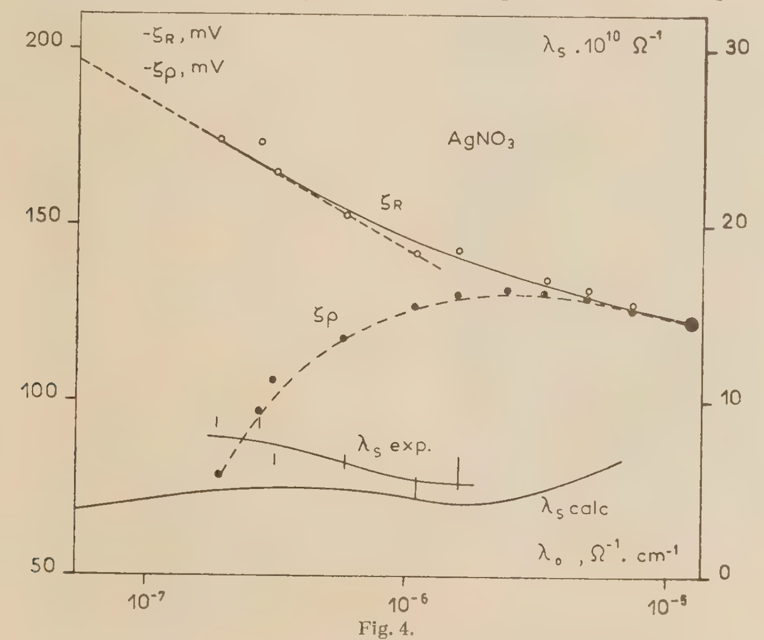


Fig. 4.

TABLEAU IV *a*.

Systéme Iéna 16^{III} (intact) — KCl.
Capillaire : $l = 9,78$ cm; $r = 75,2 . 10^{-4}$ cm;
constante résistive : $5,515 . 10^4$.

λ_o, Ω^{-1} cm^{-1}	V/P volt/mm Hg	$R . 10^{-10}$, Ω	$\lambda_s . 10^{10}$ Ω^{-1}	$-\zeta_R$, *m*V	$-\zeta_\rho$, *m*V
—	—	—	—	—	—
$0,96 . 10^{-7}$	0,338	(7,5)	(23,8)	(243)	31,8
$1,02 . 10^{-7}$	0,385	11,2	(14,5)	185	38,5
$1,19 . 10^{-7}$	0,427	12,4	(12,2)	186	49,7
$1,43 . 10^{-7}$	0,473	14,9	$8,5 \pm 0,2$	171	66
$2,27 . 10^{-7}$	0,398	12,4	$8,1 \pm 0,3$	173	89
$3,52 . 10^{-7}$	0,296	10,5	$6,4 \pm 0,3$	152	102
$5,05 . 10^{-7}$	0,204	7,20	$6,8 \pm 0,3$	153	101
$1,085 . 10^{-9}$	0,101	4,38	$6,2 \pm 0,9$	128	111
$1,975 . 10^{-9}$	0,061	2,57	$6,5 \pm 1,5$	128	118
$1,52 . 10^{-5}$	0,0075	0,363	(0)	112	112

TABLEAU IV *b*

Calcul de la conductivité du feuillet diffus (verre — KCl).

λ_o, Ω^{-1} cm^{-1}	$-\zeta_R$, *m*V	Contribution H_2O + $H_2CO_3 . 10^{10}$, Ω^{-1}	Contribution KCl . 10^{10}, Ω^{-1}	$\lambda_s . 10^{10}$, Ω^{-1}
—	—	—	—	—
$0,55 . 10^{-7}$	202	4 ($H_2CO_3 = 0$)	—	4
$0,96 . 10^{-7}$	188	4,4	—	4,4
$2 . 10^{-7}$	168	3	1,4	4,4
$5 . 10^{-7}$	147	1,9	1,8	3,7
10^{-6}	133	1,4	2	3,4
$5 . 10^{-6}$	116	1	3	4

bés au cours d'une expérience précédente. De plus, on doit bien admettre que les ions du réseau en état de distorsion ne sont pas susceptibles de se mouvoir à la surface du cristal puisqu'il est possible dans certains cas de mesurer une conductibilité de surface pratiquement identique à celle calculée sur le modèle du feuillet diffus.

Si nous admettons que le potentiel χ de LANGE est constitué par la somme de deux termes : χ_1 dû à la distorsion superficielle du réseau, et à un potentiel χ_2 dû aux ions adsorbés sur le solide, il faut donc considérer que ce sont uniquement les ions qui produisent ce potentiel χ_2 qui sont susceptibles de contribuer à la conductivité de surface, en plus des

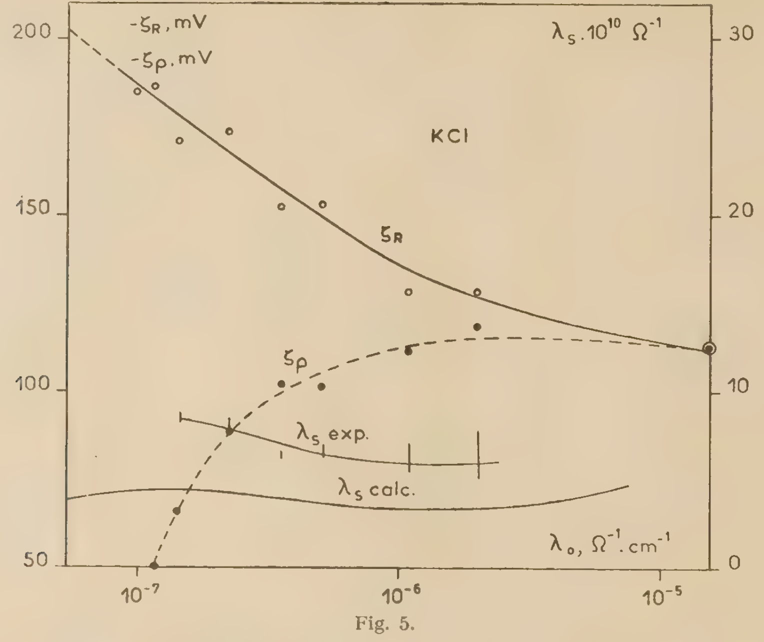


Fig. 5.

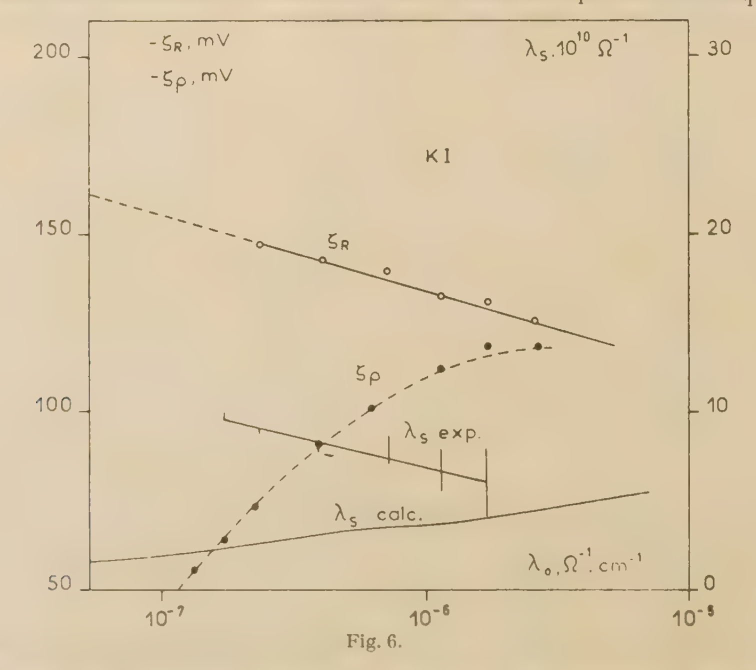


Fig. 6.

ions du feuillet diffus. Les mesures effectuées à la surface du verre sont difficiles à interpréter car elles sont fonction de l'histoire antérieure du capillaire. Toutefois, avant de chercher une solution à ce problème nous mentionnerons encore quelques mesures effectuées sur Iéna 16^{III}, qui méritent quelque attention.

Pour les mesures précitées, effectuées sur des capillaires fabriqués à partir d'un barreau unique, les relations $\zeta_R/\log \lambda_o$, extrapolées jusqu'à la conductivité de l'eau pure, donnaient un potentiel voisin, pour chaque capillaire, de — 200 *m*V. Or, après un long emploi des capillaires, pendant lequel ils avaient subi de nombreux décapages au mélange sulfonitrique, nous avons effectué une nouvelle mesure du système verre-KI (fig. 6, tableaux V *a* et V *b*).

TABLEAU V *a*

Système Iéna 16^{III} (attaqué chimiquement) — KI.
Capillaire : $1 = 9{,}78$ cm ; $r = 75{,}2.10^4$ cm ;
constante résistive : $5{,}515.10^4$.

λ_o, Ω^{-1} cm^{-1}	V/P volt/mm Hg	R.10^{-10}, Ω	$\lambda_s.10^{10}$, Ω^{-1}	$-\zeta_R$, *m*V	$-\zeta_\varrho$, *m*V
—	—	—	—	—	—
$1{,}35.10^{-7}$	0,421	12,5	$11{,}6 \pm 0{,}2$	(182)	55,5
$1{,}70.10^{-7}$	0,384	12,9	$9{,}8 \pm 0{,}2$	(161)	64
$2{,}30.10^{-7}$	0,322	11,8	$9{,}0 \pm 0{,}2$	147	73
$3{,}93.10^{-7}$	0,238	9,00	$8{,}3 \pm 0{,}4$	143	92
$7{,}10.10^{-7}$	0,189	7,35	$(4{,}8) \pm 0{,}6$	139	101
$1{,}12.10^{-6}$	0,102	4,15	$7{,}9 \pm 0{,}9$	133	112
$1{,}66.10^{-6}$	0,073	3,00	$6{,}7 \pm 1{,}3$	131	119
$2{,}60.10^{-6}$	0,0467	2,00	$6{,}0 \pm 2$	126	119

TABLEAU V *b*

Calcul de la conductivité du feuillet diffus (verre — KI).

λ_o, Ω^{-1} cm^{-1}	$-\zeta_R$, *m*V	Contribution H_2O + $H_2CO_3.10^{10}$, Ω^{-1}	Contribution KI.10^{10}, Ω^{-1}	$\lambda_s.10^{10}$, Ω^{-1}
—	—	—	—	—
$0{,}55.10^{-7}$	161	1,8 ($H_2CO_3 = 0$)	—	1,8
$1{,}35.10^{-7}$	148	2,3	—	2,3
5.10^{-7}	141	2	1,5	3,5
10^{-6}	135	1,8	2	3,8
5.10^{-6}	120	1,3	3,3	4,6

Nous avons constaté que le potentiel ζ_R extrapolé à la conductivité de l'eau pure, se situait aux environs de — 160 *m*V et que la pente de la droite $\zeta_R/\log \lambda_o$ était nettement plus faible que précédemment. De plus, l'excès de la conductivité de surface mesurée expérimentalement sur la valeur calculée pour le feuillet diffus était considérable, mais tendait à diminuer avec les valeurs croissantes de λ_o. On peut expliquer ce comportement par une désorption assez forte de cations, qui rendaient à l'origine le potentiel de la paroi dans l'eau pure moins négatif. Il est possible que ce capillaire, par ses nombreux nettoyages, ait subi de mutilples extractions d'ions superficiels et que sa surface soit nettement plus ravinée qu'au début du cycle d'expériences.

Afin de vérifier cette hypothèse, on a effectué la microscopie électronique (*) des répliques ombrées, d'une part, de la surface externe d'un capillaire n'ayant servi qu'à une seule mesure, et d'autre part, celle de la surface externe du capillaire présentant ce potentiel, extrapolé à la conductivité de l'eau pure, anormalement faible. Les figures 7 et 8 montrent qu'on a bien affaire à des surfaces présentant un nombre de centres actifs totalement différent, donc, un pouvoir adsorbant différent. Par conséquent, notre hypothèse semble justifiée. Remarquons que, comme il était impossible d'effectuer une réplique de l'intérieur du capillaire, mais comme l'extérieur de celui-ci était accessible, notre procédé était le seul permis ; notons encore que les capillaires étaient à chaque nettoyage complètement immergés pendant 48 h dans le mélange sulfo-nitrique ; par conséquent, l'extérieur subissait toujours le même traitement que l'intérieur.



Fig. 7. — Verre intact réplique ombrée, grossissement 16 000 *x*.

En conclusion, on peut admettre que la capacité d'adsorption d'un capillaire usagé était nettement accrue et que la méthode de nettoyage, qui convenait dans la première partie des mesures, n'est plus suffisante dans la seconde partie de celles-ci pour extraire les derniers ions adsorbés sur la paroi.

(*) Mme Y. Bouillon-Nyssen a effectué dans le service du professeur Goche la microscopie électronique de nos surfaces ; nous l'en remercions.

Nous avons alors tenté de vérifier si le comportement électrocinétique du capillaire était bien en

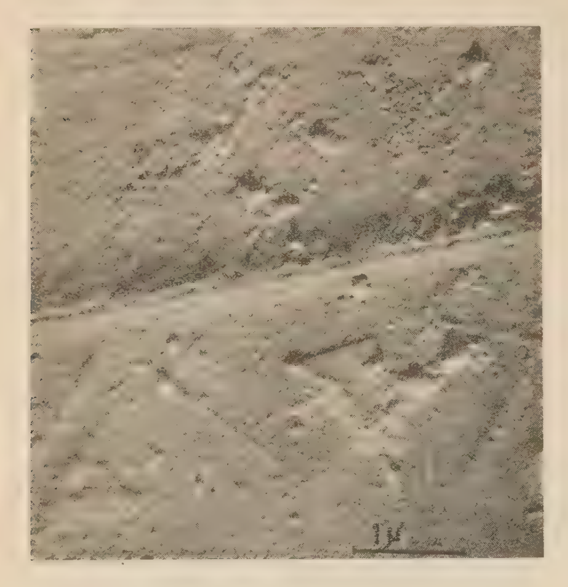


Fig. 8. — Verre attaqué chimiquement réplique ombrée, grossissement 16 000 *x*.

relation avec les adsorptions antérieures qu'il a

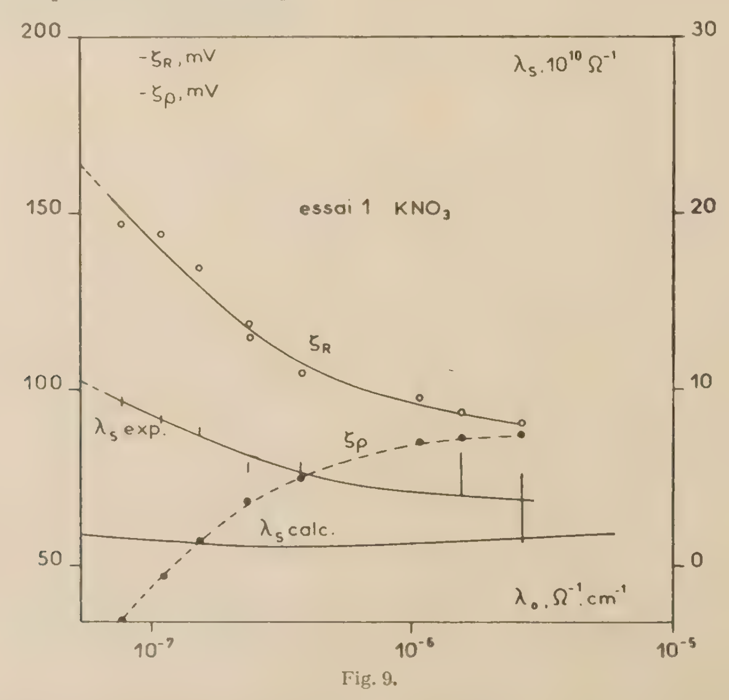


Fig. 9.

subies. Dans ce but, nous avons nettoyé le capillaire de la manière habituelle. Ensuite, nous avons effec-

TABLEAU VI *a*

Premier essai : Système Iéna 16^{III} (attaqué chimiquement) — KNO_3.
Capillaire : 1 = 9,78 cm; $r = 75{,}2.10^{-4}$ cm; constante résistive : $5{,}515.10^4$.

λ_o, Ω^{-1} cm^{-1}	V/P volt/mm Hg	$R.10^{-10}$, Ω	$\lambda_s.10^{10}$, Ω^{-1}	$-\zeta_R$, mV	$-\zeta_\rho$ mV,
—	—	—	—	—	—
$0{,}78.10^{-7}$	0,458	16,7	$9{,}5 \pm 0{,}1$	148	35,2
$1{,}13.10^{-7}$	0,43	16	$8{,}7 \pm 0{,}2$	145	47,5
$1{,}57.10^{-7}$	0,374	15	$7{,}9 \pm 0{,}2$	135	57,5
$2{,}35.10^{-7}$	0,300	14	$5{,}9 \pm 0{,}2$	116	69
$3{,}73.10^{-7}$	0,204	10,5	$5{,}7 \pm 0{,}3$	105	74,5
$1{,}07.10^{-6}$	0,081	4,47	$6{,}9 \pm 0{,}9$	98	85
$1{,}55.10^{-6}$	0,0567	3,27	$5{,}4 \pm 1{,}2$	94	86
$2{,}59.10^{-6}$	0,0361	2,06	$3{,}3 \pm 2$	90	87

TABLEAU VI *b*

Calcul de la conductivité du feuillet diffus (verre — KNO_3),

λ_o, V^{-1} cm^{-1}	$-\zeta_R$, mV	Contribution H_2O + $H_2CO_3.10^{10}$, Ω^{-1}	Contribution $KNO_3.10^{10}$, Ω^{-1}	$\lambda_s.10^{10}$, Ω^{-1}
—	—	—	—	—
$0{,}55.10^{-7}$	166	2 ($H_2CO_3 = 0$)	—	2
$0{,}78.10^{-7}$	154	1,9	—	1,9
5.10^{-7}	102	0,6	0,6	1,2
10^{-6}	96	0,6	0,8	1,4
5.10^{-6}	88	0,5	1,3	1,8

tué la mesure successive des systèmes verre-KNO_3, $Ba(NO_3)_2$, $La(NO_3)$, KNO_3. Entre chaque mesure, le capillaire était maintenu sous eau bidistillée, sans passer au contact de l'atmosphère du labora-

toire. Les résultats sont présentés dans l'ordre suivant : KNO_3 : tableaux VI *a* et VI *b*, figure 9 ; $Ba(NO_3)$: tableaux VII *a* et VII *b*, figure 10 ; $La(NO_3)_3$: tableaux VIII *a* et VIII *b*, figure 11 ; KNO_3 : tableaux IX *a* et IX *b*, figure 12. Lors de l'emploi de $Ba(NO_3)_2$ et $La(NO_3)_3$ comme électrolyte, le calcul de la

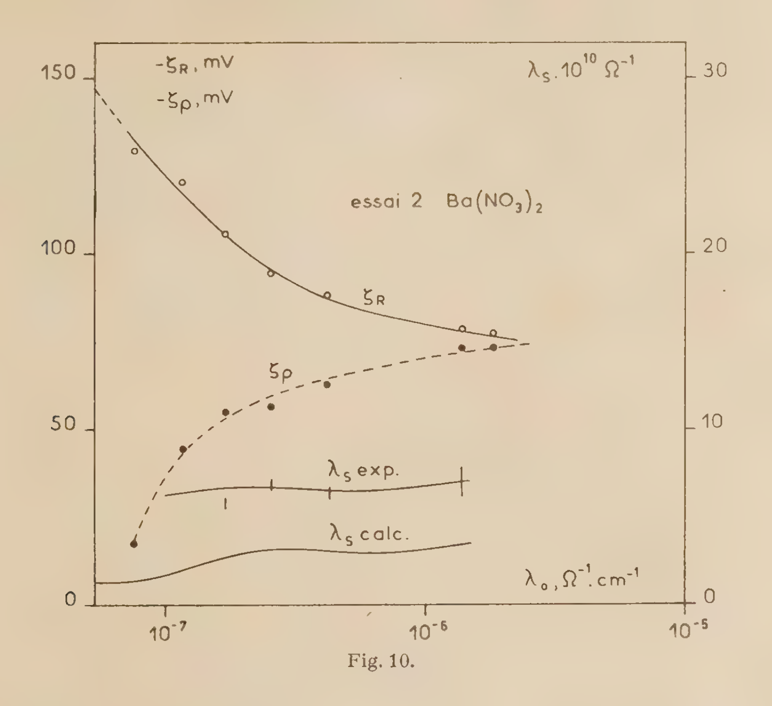


Fig. 10.

TABLEAU VII *a*

Deuxième essai : système Iéna 16III (attaqué chimiquement) — $Ba(NO_3)_2$.
Capillaire : 1 = 9,78 cm ; r = 75,2.10⁻⁴ cm ; constante résistive : 5,515.10⁴.

λ_o, Ω^{-1} cm^{-1}	V/P volt/mm Hg	R.10^{-10}, Ω	$\lambda_s.10^{10}$, Ω^{-1}	$-\zeta_R$, mV	$-\zeta_\rho$, mV
—	—	—	—	—	—
0,76.10⁻⁷	0,23	9,6	(18,7)	129	17,1
1,17.10⁻⁷	0,378	17	7,8 ± 0,2	120	43,2
1,70.10⁻⁷	0,327	17	5,8 ± 0,2	105	54
2,50.10⁻⁷	0,222	12,8	6,8 ± 0,3	94	54,5
4,11.10⁻⁷	0,154	9,46	6,4 ± 0,4	88	62
1,35.10⁻⁶	0,065	4,17	7,0 ± 0,9	84	72,5
1,79.10⁻⁶	0,043	2,78	7,7 ± 1,4	78	75

TABLEAU VII *b*

Calcul de la conductivité du feuillet diffus [verre — $Ba(NO_3)_2$].

λ_o, Ω^{-1} cm^{-1}	$-\zeta_R$, mV	Contribution H_2O + $H_2CO_3.10^{10}$, Ω^{-1}	Contribution $Ba(NO_3)_2.10^{10}$, Ω^{-1}	$\lambda_s.10^{10}$, Ω^{-1}
—	—	—	—	—
0,55.10⁻⁷	146	1,3 (H_2CO_3 = 0)	—	1,3
0,76.10⁻⁷	133	1,2	—	1,2
2.10⁻⁷	100	0,6	2,3	2,9
5.10⁻⁷	86	0,4	2,4	2,8
10⁻⁶	80	0,3	2,8	3,1

TABLEAU VIII *a*

Troisième essai : système Iéna 16III (attaqué chimiquement) — $La(NO_3)_3$.
Capillaire : 1 = 9,78 cm ; r = 75,2.10⁻⁴ cm ; constante résistive : 5,515.10⁴.

λ_o, Ω^{-1} cm^{-1}	V/P volt/mm Hg	R.10^{-10}, Ω	$\lambda_s.10^{10}$, Ω^{-1}	$-\zeta_R$, mV	$-\zeta_\rho$, mV
—	—	—	—	—	—
0,79.10⁻⁷	0,43	25	5,3 ± 0,1	93	33,2
1,24.10⁻⁷	0,307	24	5,2 ± 0,2	81	37,4
1,76.10⁻⁷	0,231	20	4,6 ± 0,2	72	39,8
2,72.10⁻⁷	0,162	14	4,6 ± 0,2	62	43
4,54.10⁻⁷	0,102	9,9	3,8 ± 0,4	55,5	45,5
1,11.10⁻⁶	0,0406	4,65	2,90 ± 0,9	47	44,2
1,69.10⁻⁶	0,0252	3,17	(1,7) ± 1,3	43	41,7
3,28.10⁻⁶	0,0113	1,68	(0)	36,2	36,3

TABLEAU VIII *b*

Calcul de la conductivité du feuillet diffus [verre — $La(NO_3)_3$].

λ_o, Ω^{-1} cm^{-1}	$-\zeta_R$, mV	Contribution H_2O + $H_2CO_3.10^{10}$, Ω^{-1}	Contribution $La(NO_3)_3.10^{10}$, Ω^{-1}	$\lambda_s.10^{10}$, Ω^{-1}
—	—	—	—	—
0,55.10⁻⁷	103	0,5 (H_2CO_3 = 0)	—	0,5
0,79.10⁻⁷	93	0,5	—	0,5
10⁻⁷	86	0,4	2,8	3,2
2.10⁻⁷	70	0,3	2,7	3
5.10⁻⁷	55	0,2	2	2,2
10⁻⁶	48	0,1	1,9	2
5.10⁻⁶	33	0,1	1,5	1,6

contribution à λ_s du feuillet diffus a été réalisé en utilisant l'équation de BIKERMAN, modifiée pour tenir compte des impuretés ioniques provenant du H_2CO_3 dissous, mais où l'électrolyte ajouté a été considéré comme *symétrique*. Nous sommes autorisés à faire cette approximation eu égard aux résultats du calcul de VERWEY et OVERBEEK (1948, page 33) démontrant que les écarts entre l'équation exacte

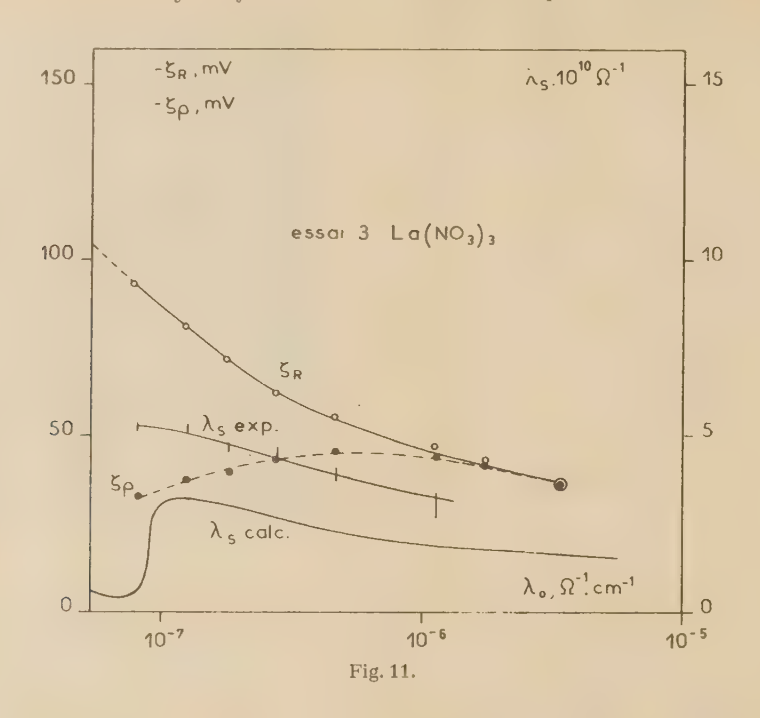


Fig. 11.

et l'équation relative à un électrolyte symétrique lors du calcul de la charge du feuillet diffus, étaient pratiquement négligeables.

Il importe tout d'abord de remarquer que dans chaque mesure, les potentiels et les conductivités de surface sont mesurés dans le sens des concentrations croissantes; dès lors, si un électrolyte a laissé sur la paroi des ions adsorbés, dans le système de mesure suivant, le potentiel électrocinétique extrapolé à la conductivité de l'eau pure en sera affecté.

Dans l'étude du système verre-KNO_3, on constate que l'on retrouve bien la valeur du potentiel extrapolé à la conductivité de l'eau pure trouvée dans la mesure précédente : — 165 *m*V. Pour le système verre-Ba $(NO_3)_2$, étudié par la suite, cette valeur est passée à — 146 *m*V, ce qui montre qu'il y aurait une légère adsorption d'ions K^+. D'autre part, la différence entre les valeurs de λ_s mesurées et calculées tend à diminuer lorsque λ_o augmente, ce qui indiquerait une désorption des ions préexistants sur la paroi.

Dans la mesure du système verre-Ba $(NO_3)_2$, il semble que les ions K^+ « préadsorbés » sur la paroi ne se désorbent pas puisque la différence entre les conductivités de surface calculée et mesurée restent pratiquement constantes; il se peut aussi qu'il y

TABLEAU IX *a*

Quatrième essai : système Iéna 16^{III} (attaqué chimiquement) — KNO_3.
Capillaire : $l = 9{,}78$ cm; $r = 75{,}2.10^{-4}$ cm;
constante résistivite = 5,515.10⁴.

λ_o, Ω^{-1} cm^{-1}	V/P volt/mm Hg	R.10^{-10}, Ω	λ_s.10^{10}, Ω^{-1}	— ζ_R, *m*V	— ζ_ρ, *m*V
0,77.10^{-7}	0,350	24	3 ± 0,1	79	26,5
1,22.10^{-7}	0,294	22	2,3 ± 0,1	72	35
1,57.10^{-7}	0,254	18	2,8 ± 0,1	74	37,7
2,16.10^{-7}	0,207	14	3,4 ± 0,1	80	43,7
3,74.10^{-7}	0,131	9,7	3,6 ± 0,2	73	48
7,35.10^{-7}	0,082	5,9	3.6 ± 0,3	75	59
1,26.10^{-6}	0,055	3,87	6,2 ± 0,9	77	68
2,08.10^{-6}	0,0352	2,51	5 ± 1,6	76	72

TABLEAU IX *b*

Calcul de la conductivité du feuillet diffus (verre — KNO_3).

λ_o, Ω^{-1} cm^{-1}	— ζ_R, *m*V	Contribution H_2O + H_2CO_3.10^{10}, Ω^{-1}	Contribution KNO_3.10^{10}, Ω^{-1}	λ_s.10^{10}, Ω^{-1}
0,55.10^{-7}	76	0,2 (H_2CO_3 = 0)	—	0,2
0,77.10^{-7}	76	0,4	0,2	0,4
2,0 .10^{-7}	76	0,4	0,2	0,6
10^{-6}	76	0,4	0,7	1,1
0,5 .10^{-6}	76	0,4	1,5	1,9

ait une légère adsorption de Ba^{++} ou encore un échange K^{+}—Ba^{++}; en effet, il faut bien admettre que des Ba^{++} se sont adsorbés sur la paroi puisque dans l'espérience suivante, verre-$La(NO_3)_3$, le potentiel extrapolé à la conductivité de l'eau pure n'est plus que de — 103 *m*V.

Dans le cas où l'on a utilisé $La(NO_3)_3$ comme électrolyte, on constate une diminution nette de la conductivité de surface avec la concentration; ceci est dû au fait que la diminution du potentiel a, pour les ions polyvalents, une action encore beaucoup plus marquée sur λ_s que pour le cas des ions

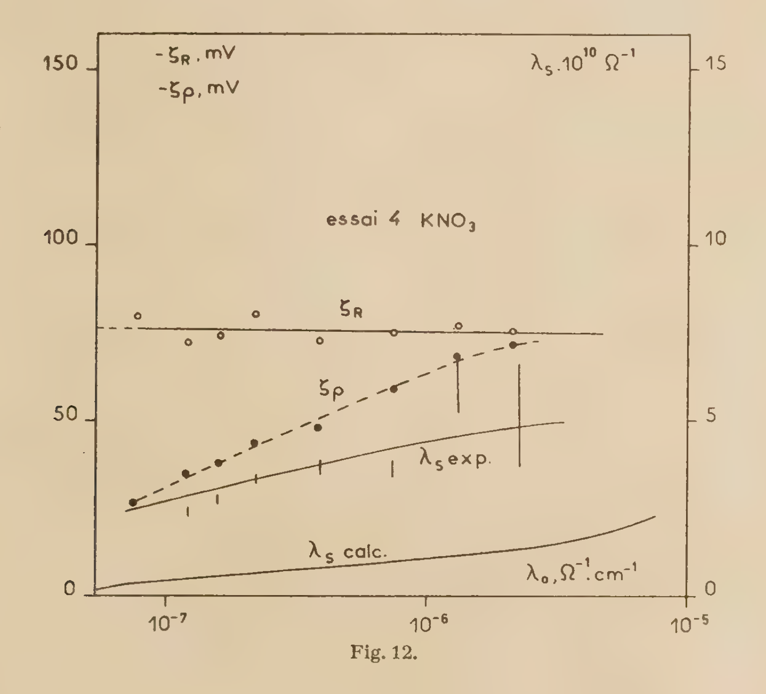


Fig. 12.

univalents. On voit qu'ici, cet effet l'emporte sur l'action, en sens contraire, de la concentration en électrolyte. On doit remarquer que, comme dans la mesure précédente, les courbes mesurées et calculées restent sensiblement parallèles, ce qui semble indiquer qu'il n'y a pas eu d'adsorption ni de désorption notable des ions fixés à la paroi. Toutefois, comme dans le cas du $Ba(NO_3)_2$, il y a dû y avoir au moins un léger échange, car le potentiel extrapolé à la conductivité de l'eau pure, vu les quelques La^{+++} adsorbées, est quand même passé de — 103 *m*V à — 76 *m*V, comme le montre l'étude d'un nouveau système verre-KNO_3, qui termine ce cycle de mesures.

Dans ce dernier cas, on constate que le potentiel ne tombe pas, en fonction de log λ_o, comme le fait prévoir la compression de la couche double. C'est donc que cette chute est compensée par une augmentation (dans le sens négatif) du potentiel χ. On doit admettre que cette augmentation ne peut se produire que par adsorption d'anions. On a ici $\zeta_R \approx$ constante et $d(\Delta\varphi) = d(\chi_2)$. En fait, on voit que la différence entre les valeurs calculée et mesurée de λ_s, qui permet d'apprécier l'importance de la conduction de la paroi solide, augmente fortement, contrairement a ce qu'on avait observé dans toutes les expériences précédentes. Il nous semble possible d'expliquer cette adsorption d'anions par la création d'un grand nombre de sites accessibles devant les La^{+++} fixés à la surface, qui, vu leur charge élevée, sont probablement trop fortement liés à la paroi pour être désorbés par simple échange. Quoiqu'il en soit, ces systèmes nous paraissent trop complexes et trop mal définis pour permettre l'étude de l'action des ions polyvalents sur la pente des courbes $\zeta_R/\log \lambda_o$, ainsi que les relations qui pourraient exister entre les potentiels χ, ζ_R et $\Delta\varphi$.

7. — Conclusions.

Nous constatons tout d'abord que l'ordre de grandeur de nos résultats est en bon accord avec ceux des travaux de RUTGERS et DE SMET (1947) et DE WIJGA (1946); rappelons que d'autres auteurs ont trouvé des valeurs plusieurs centaines de fois supérieures.

Nous avons observé qu'en solution diluée, la relation $\zeta_R/\log\lambda_o$ était plus linéaire que la relation $\zeta_R/\log C$ couramment utilisée; de plus, nous avons tenté de

tenir compte au maximum de l'effet du CO_2 dissous, à la fois sur ζ_R et sur λ_s.

Une simple extrapolation de la droite $\zeta_R/\log \lambda_o$ nous a permis de prévoir le potentiel $\zeta_R{}^o$ dans l'eau pure; la grande pureté de notre eau de départ ($0{,}7 . 10^{-7}$ Ω^{-1} cm^{-1}) a rendu cette opération relativement aisée. Les surfaces étudiées sont encore trop complexes pour permettre une interprétation quantitative des pentes de ces droites. Toutefois, en effectuant une série de mesures consécutives, on peut observer dans l'une d'elles l'effet sur $\zeta_R{}^o$ des ions de l'expérience précédente restés adsorbés sur la paroi. De plus, une surface de verre fortement attaquée par voie chimique présente un plus grand nombre de centres actifs et un potentiel $\zeta_R{}^o$ moins négatif qu'une paroi intacte.

Au point de vue de la conductivité de surface il est possible de calculer la contribution à λ_s du feuillet diffus en appliquant la théorie de Bikerman, à condition de tenir compte de toutes les espèces ioniques présentes dans le système; les traces de H_2CO_3 jouent un rôle particulièrement important surtout dans le cas des électrolytes uni-univalents.

Appliquant cette théorie à des cas concrets, nous avons observé un parallélisme frappant entre les courbes $\lambda_s/\log \lambda_o$ observées expérimentalement et calculées de cette manière. Toutefois, celles-ci étaient systématiquement de 20 à 100 % inférieures aux premières. Nous avons attribué cet écart à la mobilité des ions adsorbés le long de la paroi solide. Dès lors, la différence entre λ_s calculée et mesurée permet d'évaluer l'importance de l'adsorption ionique sur la paroi solide. Nous avons encore rencontré le cas de cations polyvalents (La^{+++}) si fortement maintenus à la paroi qu'ils ne se désorbent plus et sont susceptibles de favoriser l'adsorption ultérieure d'anions.

L'interprétation de ces phénomènes nous semble aisée si l'on examine l'effet de l'addition d'électrolyte à la fois sur ζ_R et sur λ_s et si l'on admet qu'aux concentrations utilisées ($C \leqslant 10^{-5}$ éq./l), le feuillet de Stern est pratiquement inexistant. Ainsi, pour un de nos cas défavorables

$$(C \approx 10^{-5} \text{ éq./l}, \ \zeta_R = 100\, mV),$$

la concentration dans le dernier plan liquide, calculée d'après le modèle de Gouy-Chapman, n'est que de $5 . 10^{-4}$ éq./l, c'est-à-dire un ion pour presque 10^5 molécules d'eau le long de la paroi.

Ceci nous autorise à considérer le potentiel ψ_δ comme identique à ψ_o, en accord avec Overbeek (dans Kruyt 1952, page 229). Comme nous avons assimilé ψ_δ à ζ_R, potentiel au plan de glissement, on aura $\psi_o = \zeta_R$. Donc, en négligeant le feuillet de Stern et en tenant compte du potentiel χ de Lange il vient $\Delta\varphi = \chi + \zeta_R$; c'est sur ce modèle que nous avons raisonné.

Ajoutons toutefois qu'il est nécessaire de décomposer le potentiel de surface χ en un potentiel χ_1 dû à l'orientation des dipoles du solvant le long de la paroi en accord notamment avec Mackor, en un potentiel χ_2 dû à la distorsion superficielle du réseau portant sur un (Verwey) ou plusieurs (Weyl) plans réticulaires, et enfin en un potentiel χ_3 dû à l'adsorption d'ions sur la paroi.

A notre avis, ces ions « vraiment » adsorbés sur la paroi, le sont d'une manière pratiquement irréversible et ne peuvent la quitter en petite quantité que par un éventuel échange. Ils se différencient en cela totalement des ions adsorbés dans le feuillet de Stern, où l'équilibre d'adsorption est essentiellement dynamique; en effet, le nombre d'ions contenus dans le feuillet de Stern dépend à tout instant de la force ionique de la phase liquide en contact.

Ajoutons que des essais de calcul dans ce sens ont été tentés par Wagner (1930), qui a introduit un coefficient d'adsorption spécifique, caractérisant l'adsorbabilité des ions qui s'identifient pratiquement à la phase considérée. Malheureusement ces calculs tiennent compte de la géométrie particulière du système et sont inapplicables à un cas concret.

Dans un travail qui sera publié incessamment, nous tenterons d'appliquer le traitement précité au cas de l'interface entre une solution aqueuse d'électrolyte et un cristal ionique, de structure moins hypothétique que les surfaces de verre pour l'instant étudiées.

Nous tenons à remercier tout particulièrement Mlle le Professeur L. de Brouckère pour les encouragements et l'aide qu'elle n'a cessé de nous prodiguer au cours du présent travail.

Nous remercions également MM. les Professeurs R. Defay et O. Goche dans les services desquels certains contrôles ont pu être réalisés.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. J. Bikerman. — *Z. Physik. Chem.*, 1933, **136 A**, 378.
(2) J. J. Bikerman. — *Z. Physik. Chem.*, 1934, **A 171**, 216.
(3) J. J. Bikerman. — *Koll. Zeit.*, 1935, **72**, 100.
(4) D. L. Chapman. — *Phil. Mag.*, 1913, (6) **25**, 475.
(5) J. H. de Boer. — *Advances in Colloid Science*, 1950, H. Mark et E. J. W. Verwey, éditeurs.
(6) P. Debye et E. Hückel. — *Physik. Z.*, 1923, **24**, 185.
(7) G. Gouy. — *J. Phys.*, 1910, (4) **9**, 457.
(8) G. Gouy. — *Ann. Phys.*, 1917, (9) **7**, 129.
(9) R. Janssen. — *Med. Kon. Vl. Acad. Wet. Belg.*, 1953, **15**, n° 10, 3.
(10) E. Lange. — *Handbuch der Experimentalphysik* XII, Leipzig, 1933.
(11) E. L. Mackor. — *Rec. Trav. Chim.*, 1951, **70**, 763.

(12) P. MAZUR et J. Th G. OVERBEEK. — *Rec. Trav. Chim.*, 1951, **70**, 83.
(13) J. Th. G. OVERBEEK. — *J. Colloid Sci.*, 1953, **8**, 420.
(14) J. Th. G. OVERBEEK et W. T. van EST. — *Rec. Trav. Chim.*, 1953, **72**, 97.
(15) E. F. PORTER. — *Trans. Farad. Soc.*, 1921, **16**, 135.
(16) A. J. RUTGERS. — *Trans. Farad. Soc.*, 1940, **36**, 69.
(17) A. J. RUTGERS et M. de SMET. — *Trans. Farad. Soc.*, 1947, **43**, 102.
(18) O. STERN. — *Z. Elektrochem.*, 1924, **30**, 508.
(19) E. J. W. VERWEY et J. Th. G. OVERBEEK. — *Theory of the Stability of lyophobic Colloids*, Elsevier 1948.
(20) M. von SMOLUCHOWSKI. — *Physik. Z.*, 1905, **6**, 529.
(21) C. WAGNER. — *Ann. der Phys.*, 1930, 5 (6), 370.
(22) W. A. WEYL. — *A new approach to surface chemistry and to heterogeneous catalysis.* Pa. State College, 1951.
(23) W. A. WEYL. — *Structure and Properties of solide Surfaees.* R. GOMER and C. S. Smith, éditeurs 1953.
(24) P. W. O. WIJGA. — *Thèse*, Utrecht, 1946.
(25) R. W. WOOD. — *J. Am. chem. Soc.*, 1946, **68**, 432.

N° 2. — PROPAGATION DE LA CRISTALLISATION DANS L'EAU DE SURFUSION

par Monique REY-DHAUSSY, attachée de Recherches
et Louis-René REY, agrégé-préparateur à l'Ecole Normale supérieure.
[*Laboratoire de Zoologie et Physiologie de l'E.N.S.*]

(*Manuscrit reçu le* 31-10-56.)

SOMMAIRE

Un dispositif expérimental permet d'étudier le mécanisme de cristallisation de la glace à partir de l'eau maintenue en surfusion dans de fins capillaires. On décrit un montage optique qui donne non seulement la possibilité d'observer les modalités de la cristallisation mais encore de faire des études comparées, suivant la température de surfusion, de la vitesse de propagation de cette cristallisation. Dans le présent mémoire, la température de surfusion a été maintenue à — 10° C et les résultats relatifs aux modifications de la vitesse de cristallisation seront exposés ultérieurement.

Il a été découvert depuis fort longtemps que certains liquides peuvent manifester le phénomène de surfusion, c'est-à-dire rester à l'état liquide à une température inférieure à leur point de fusion.

Parmi les facteurs qui favorisent la surfusion, la capillarité est l'un des plus anciennement connus. L'attraction due aux forces capillaires semble s'opposer à l'arrangement régulier des molécules en un édifice cristallin et retarder ainsi l'apparition des centres de cristallisation. Parmi les divers liquides étudiés, l'eau a fait l'objet de travaux approfondis. Déjà, en 1836, Gay-Lussac avait montré que de l'eau pouvait être gardée liquide jusqu'à — 12° C à l'intérieur de tubes capillaires. Depuis, de nombreux auteurs ont répété ces expériences.

L'état de surfusion peut cesser brutalement, soit spontanément, soit à la suite d'un choc mécanique ou d'un abaissement rapide de la température. On peut également ensemencer l'une des extrémités du tube capillaire avec un cristal de glace ou avec un cristal isomorphe hexagonal comme de l'iodure d'argent. L'eau cristallise alors immédiatement au contact du cristal et la cristallisation progresse rapidement le long du tube capillaire.

Données récentes sur les modalités et la vitesse de propagation de la cristallisation.

La vitesse de propagation de la cristallisation le long du tube est constante pour une température donnée quand le diamètre du capillaire reste compris entre 1/10 mm et 2 mm. Par contre, la vitesse de cristallisation varie avec la température. De façon générale, elle augmente quand la température s'abaisse, c'est-à-dire avec l'importance de la surfusion. Ainsi pour l'eau, on a tourvé les chiffres suivants : 41,3 mm par seconde à — 7°,2 C (2) (G. Tammann, et A. Büchner, 1935), 65 mm par seconde à — 8° C (3) (J.H. Walton, et R.C. Judd, 1914), 96,8 mm par seconde à — 13°,4 C (Tammann et Büchner, 1935).

Selon Tammann (4) toutefois, ces résultats sont inexacts car un accroissement de la vitesse de cristallisation avec l'abaissement de température serait contraire aux lois générales de la thermodynamique. Cette erreur viendrait de ce que la température de cristallisation mesurée n'est pas connue avec certitude. On connaît la température du liquide surfondu, mais pas celle de la surface d'accroissement du cristal. En effet, la chaleur produite de façon continue par la cristallisation à la surface du cristal en développement, maintient sa température locale au-dessus de celle du milieu ambiant. Il est même possible que cette chaleur libérée soit suffisante pour produire un arrêt momentané de la cristallisation qui ne reprendrait qu'après dissipation de la chaleur produite dans la phase de cristallisation précédente. La détermination expérimentale de la vitesse de cristallisation reviendrait donc en définitive à la mesure d'une série de périodes de cristallisation séparées par des temps morts.

Dispositif expérimental.

La grande vitesse relative de ces processus empêche toute observation à l'œil nu. C'est pourquoi nous avons utilisé la technique d'enregistrement cinématographique dans le but de vérifier les idées de Tammann. Nous avons filmé à 60 images par seconde, sur film Kodachrome 16 mm, la cristallisation dans des tubes capillaires épais en Pyrex,

de 1,40 mm de diamètre intérieur, et contenant de l'eau distillée bouillie maintenue en surfusion, à — 10° C dans une enceinte thermostatique stable à 1/50 de dégré. L'observation était faite en lumière polarisée entre nicols croissés, les axes de polarisation et d'analyse se trouvant à 45° de l'axe du tube capillaire.

Observations et Résultats.

Les images étudiées (fig. 1) séparément ont montré que la cristallisation était discontinue (Planche A).

La cristallisation débute en un point A situé au centre du tube et où la température locale est de
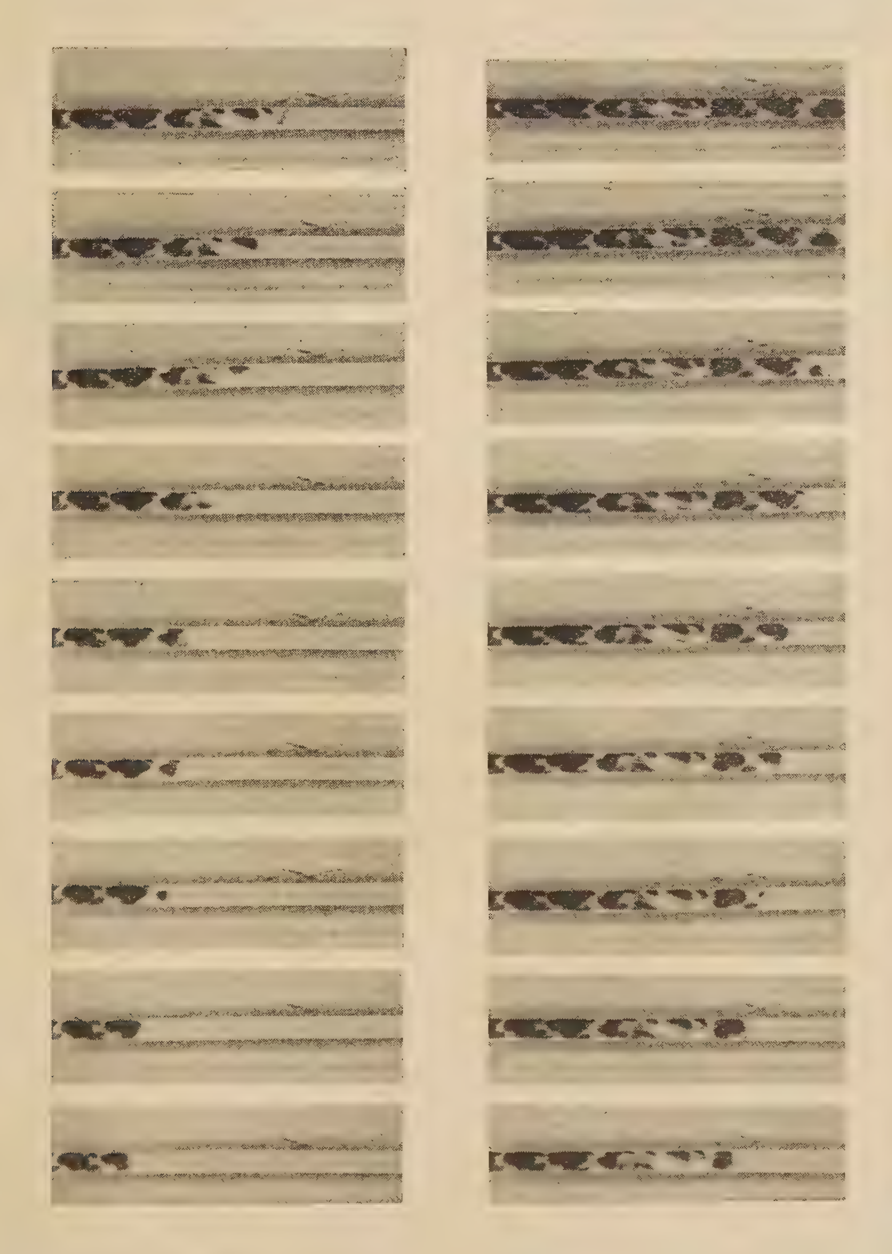


Planche A. — Images cinématographiques successives, prises à la vitesse de 60 images par seconde, de la cristallisation de l'eau en surfusion à — 10° C, à l'intérieur d'un tube capillaire ayant 1,40 mm de diamètre intérieur.

— 10° C, température d'équilibre du bain. Elle progresse rapidement en donnant un cristal qui s'accroît en occupant toute la lumière du tube.

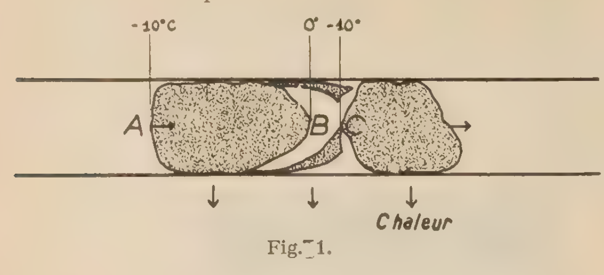


Fig. 1.

Cependant, au fur et à mesure que le cristal se développe, la chaleur libérée par la cristallisation n'a pas le temps de se dissiper à travers la paroi du capillaire et la température locale s'élève. La vitesse de cristallisation diminue jusqu'à s'annuler quand la température a atteint 0° C en B.

En même temps, l'eau du tube est repoussée mécaniquement par le cristal qui s'est formé par suite du volume spécifique plus grand de la glace, et constitue alors une couche assez mince isolant le cristal formé de l'eau surfondue qui se trouve plus loin dans le tube, en C. Cette frontière est aisément franchie car, en effet, la cristallisation se poursuit sur les parois du capillaire où la dissipation de la chaleur est la plus rapide. Cette cristallisation se fait sous forme d'une ou deux languettes hélicoïdales qui s'accroissent en progressant jusqu'à atteindre une nouvelle zone du liquide où la température est de — 10° C et un nouveau cristal se forme.

Le résultat est assez paradoxal. En effet, quand l'ensemble du tube est congelé, ce qui prend 1 à 2 s pour un tube d'une dizaine de centimètres, nous nous trouvons en présence d'une série de cristaux de glace, séparés par de l'eau à 0° C, le tout dans un bain dont la température est maintenue à — 10° C.

L'eau interstitielle cristallise alors lentement pendant les secondes qui suivent, à partir des parois et des cristaux déjà formés. La cristallisation n'est totale qu'au bout de 5 à 10 s et la température du tube s'abaisse alors à nouveau à — 10° C.

Les mouvements de l'eau à l'intérieur du tube capillaire, en particulier sa répulsion dans le sens de cristallisation par le cristal en formation ont pu être vérifiés de plusieurs façons. D'une part, l'adjonction de fines particules cristallines en suspension dans l'eau (poudre de CO_3Ca) a permis de suivre le déplacement de l'eau au contact du cristal. D'autre part, l'utilisation d'un tube scellé à une extrémité, a montré des figures de cristallisation différentes. Le cristal (fig. 2) ne remplit plus toute la lumière du tube et l'eau est chassée sur les côtés.

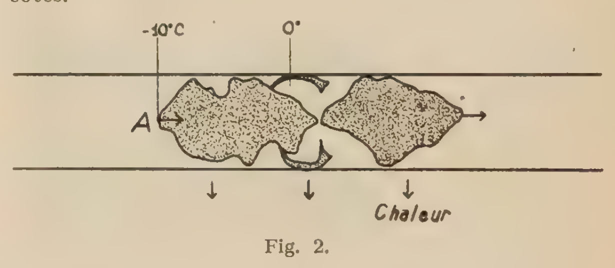


Fig. 2.

D'autres études sont actuellement en cours sur les modifications apportées à la vitesse de cristallisation d'eau surfondue par l'addition de diverses substances chimiques, en particulier de composés d'origine et d'intérêt biologiques.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Gay-Lussac. — *Ann. de Chimie* (2), 1836, **58**, 363.
(2) G. Tamman et A. Buchner. — *Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem.*, 1935, **222**, 12.
(3) J.H. Walton et R.C. Judd. — *J. Phys. Chem.*, 1914, **18**, 222.
(4) Tammann G. — *The states of Aggrégations*, New-York, 1925, p. 251.

N° 3. — ÉTUDE D'UN MÉLANGE D'ESPECES MACROMOLÉCULAIRES EN SOLUTION DILUÉE

par MADELEINE CHAMPAGNE, ANNE-MARIE JUNG et Michel DAUNE

[*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg (France).*]

(*Manuscrit reçu le* 17.9.56)

SOMMAIRE

On expose une méthode générale d'analyse des mélanges binaires à partir des données expérimentales de l'ultracentrifugation, de la diffusion de la lumière et de la diffusion de translation.

Son application à l'étude de deux protéines impures du sérum de bœuf permet une détermination précise de la masse moléculaire du constituant principal.

On sait que — d'une façon très générale — les hauts polymères naturels ou synthétiques sont polydispersés, c'est-à-dire se présentent sous la forme de mélanges complexes d'espèces macromoléculaires différant à la fois par leur masse et par leur forme.

Chaque méthode d'étude de ces polymères en solution fera donc apparaître une certaine forme de polydispersité relative à la grandeur physique mesurée.

On peut distinguer deux types extrêmes de mélanges :

a) Dans un premier type on a affaire à un très grand nombre d'espèces de telle manière que la polydispersité peut être caractérisée par une fonction continue représentant la distribution des divers constituants vis-à-vis du paramètre physique considéré. C'est le cas de la plupart des polymères de synthèse.

b) Dans un deuxième type au contraire on a affaire à un mélange de quelques composants distincts qu'il n'est plus possible de représenter par une fonction continue de distribution. C'est le cas en général de la plupart des polymères naturels.

Le but de ce travail est d'analyser ce dernier type de mélange, en choisissant la masse moléculaire comme paramètre physique caractéristique de chacun des constituants.

Nous montrerons tout d'abord comment à partir des données expérimentales de la diffusion de la lumière, de l'ultracentrifugation et de la diffusion brownienne, il est possible de faire l'analyse d'un mélange binaire, c'est-à-dire en particulier de déterminer la masse de chacun des constituants.

Nous donnerons une application de cette analyse à l'étude de deux protéines du sérum de bœuf : la γ-globuline et la sérumalbumine. Nous indiquerons enfin brièvement quelques possibilités d'application de cette méthode.

I. — Analyse d'un mélange binaire.

Rappelons d'abord que la masse moléculaire d'un corps pur peut être déterminée directement à partir des mesures de diffusion de la lumière, et soit M_P la valeur obtenue.

Cette masse peut également être calculée à partir des valeurs de la constante de sédimentation s et du coefficient D de diffusion brownienne de translation, par la relation classique :

$$M_{s,\,D} = \frac{RT_s}{D(1 - V\rho)} \qquad (1)$$

où V désigne le volume spécifique du corps dissous (supposé connu) et ρ la densité du solvant.

Il est évident qu'on a dans ce cas $M_P = M_{sD}$. Mais on doit remarquer que deux macromolécules de même masse peuvent différer par leur forme. En conséquence l'égalité $M_P = M_{sD}$ ne constitue pas un critère de pureté. Par contre nous pourrons dire que l'on est en présence d'un mélange binaire si le diagramme de sédimentation montre nettement l'existence de deux composants de constantes de sédimentation différentes.

Nous reviendrons par la suite sur la valeur de ce critère, mais le fait que le même coefficient de friction hydrodynamique intervienne dans les expressions de s et D élimine le cas où la différence des constantes de sédimentation proviendrait uniquement d'une

différence de forme puisqu'alors les deux masses M_{s_D} seraient identiques.

Il s'agit maintenant de déterminer les masses moléculaires de chacune des deux espèces ainsi que leurs concentrations.

Considérons un mélange de deux constituants A et B avec les concentrations relatives c_A et c_B

$$(c_A + c_B = 1)$$

et posons $k = c_A/c_B$.

La diffusion de la lumière nous donne la masse moyenne M_P définie par :

$$M_P = c_A M_A + c_B M_B \qquad (2)$$

D'autre part la technique employée [1] pour l'étude de la diffusion brownienne permet d'obtenir deux « grandeurs moyennes » D_1 et D_2 données par :

$$D_1 = (c_A D_A^{-1/2} + c_B D_B^{-1/2})^{-2}$$
$$D_2 = \frac{c_A D_A^{-1/2} + c_B D_B^{-1/2}}{c_A D_A^{-3/2} + c_B D_B^{-3/2}} \qquad (3)$$

d'où on tire :

$$\frac{D_1}{D_2} = (k+1)^2 \frac{1 + k(D_A/D_B)^{-3/2}}{\{1 + k(D_A D_B)^{-1/2}\}^3}. \qquad (4)$$

La figure 1 représente selon (4) le réseau des courbes

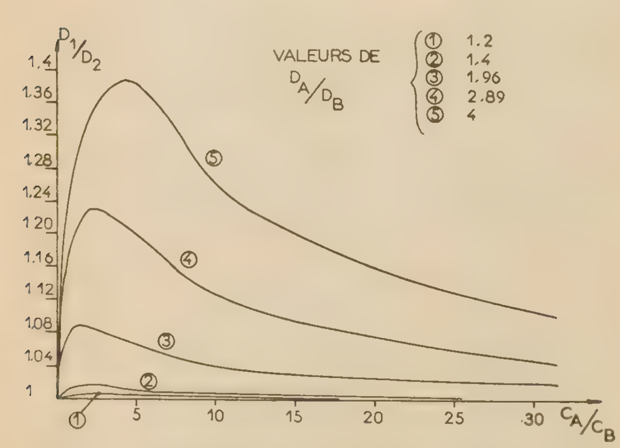


Fig. 1. — Courbes donnant les variations du rapport D_1/D_2 en fonction de $k = c_A/c_B$ ($0 < k < 30$) et pour différentes valeurs de D_A/D_B.

donnant la valeur du rapport D_1/D_2 en fonction de k pour différentes valeurs de D_A/D_B.

Avec la technique que nous utilisons et que nous croyons être une des plus précises, on ne peut espérer connaître le rapport D_1/D_2 à mieux de 1 %. Si donc D_1/D_2 est inférieur à 1,01 on ne peut plus distinguer les deux moyennes D_1 et D_2, et le mélange se conduit comme une substance homogène.

Ceci se produira :

— soit pour $D_A/D_B < 1{,}2$, quel que soit k (constituants de propriétés physiques voisines);

— soit pour des valeurs de D_A/D_B quelconques mais avec des valeurs de k très petites ou très grandes (impuretés en très faible proportion).

L'analyse des mesures de vitesse de sédimentation s'avère un peu plus complexe.

Dans le cas le plus favorable, le diagramme de sédimentation (correspondant à la méthode d'observation de Philpot-Svensson) met nettement en évidence deux pics bien distincts ce qui permet de déterminer les constantes s_A et s_B et le rapport des concentrations $k = c_A/c_B$ égal au rapport des aires.

Mais si les deux constituants ont des constantes de sédimentation voisines, ou si l'un est en proportion très faible par rapport à l'autre on observera un seul pic bien net à partir duquel on ne pourra calculer qu'une seule constante de sédimentation. Dans le premier cas on obtiendra une valeur s_m différente de s_A et s_B et dans le deuxième cas une constante de sédimentation vraie (s_A par exemple).

Nous sommes donc amenés à distinguer plusieurs cas, suivant le nombre des données expérimentales que l'on peut espérer obtenir.

1er *Cas*.

On connaît D_1, D_2, s_A, s_B, k et M_P. Les équations (3) permettent alors de calculer D_A et D_B. Les valeurs de s et D portées dans (1) permettent de calculer M_A et M_B.

En reportant ces dernières valeurs dans (2) on peut comparer la valeur calculée de M_P à la valeur expérimentale.

2e *Cas*.

On connaît D_1, D_2, s_A, k et M_P. On obtient D_A et D_B à partir de (3). En portant s_A et D_A dans (1) on obtient M_A. A partir de la valeur de M_P, on en déduit M_B et finalement s_B.

3e *Cas*.

Les deux moyennes D_1 et D_2 sont pratiquement égales et soit D leur valeur commune. On connaît s_A, k et M_P. (k est grand et le corps B se présente comme une impureté de A.) A la place des deux relations (3) il n'existe qu'une seule relation entre D, D_A et D_B, soit :

$$D_A = D\{c_A + c_B(D_A/D_B)^{1/2}\}^2. \qquad (5)$$

L'analyse conduit alors à un système de 3 relations (1) (2) (4) pour 4 inconnues (D_A, D_B, M_A, M_B). Pour lever l'indétermination, il est nécessaire de faire appel à

une hypothèse supplémentaire qui puisse fournir une nouvelle relation, par exemple entre D_A et D_B.

Nous admettrons que D et M vérifient une relation de type :

$$D = KM^{-\alpha}$$

et que par conséquent :

$$D_A/D_B = (M_B/M_A)^{\alpha} \qquad (6)$$

Si nous portons (6) dans (5) on obtient pour le rapport D_A/D l'expression :

$$D_A/D = \{c_A + c_B(M_B/M_A)^{\alpha/2}\}^2. \qquad (7)$$

Si l'on pose $y = D_A/D$ et $m = M_B/M_A$ on obtient en différentiant (7)

$$dy/y = km^{\alpha/2}/k + m^{\alpha/2} \quad \log m/k.d\alpha$$

On voit donc que lorsque k est grand, il suffit pour déterminer D_A d'une valeur approchée de α. Dans ces conditions il est possible de résoudre le problème à partir des relations (1) (2) et (7).

Il est cependant plus simple et plus rapide d'utiliser une méthode d'itération dont nous donnons rapidement le principe.

On voit d'après (3) que l'on a toujours :

$$D_A > D > D_B$$

Si on porte dans (1) les valeurs D et S_A on obtient une première valeur approchée M'_A de M_A telle que $M'_A > M_A$.

On peut calculer à partir de (2) une valeur approchée M'_B de M_B et qui sera telle que $M'_B < M_B$. Les deux valeurs M'_A M'_B introduites dans (7) permettent de calculer une première valeur de D_A. On en déduit deux nouvelles valeurs M''_A M''_B etc...

On obtient finalement les 6 valeurs D_A D_B M_A M_B s_A s_B, celles relatives au composant A (constituant principal) étant déterminées avec plus de précision que celles relatives à B (impureté).

4e *Cas.*

On connaît uniquement D, s_m et M_p. Aucune analyse n'est plus possible et le mélange se comporte en apparence vis-à-vis de chacune des méthodes comme un corps pur. On doit cependant remarquer que la masse calculée à partir de D et s_m diffère de M_p.

Lorsque, dans les limites de la précision expérimentale, les deux masses sont égales, nous dirons que l'échantillon est homogène au sens des mesures hydrodynamiques.

Il convient de souligner que ce critère de pureté est défini comme une limite correspondant au pouvoir séparateur des méthodes physiques utilisées.

La même substance peut se comporter comme un mélange hétérogène vis-à-vis de méthodes différentes telles l'immuno-électrophorèse ou la chromatographie.

II. — Application à l'étude de deux protéines du sérum de bœuf : γ-globuline et sérumalbumine.

a) *Méthodes expérimentales.*

Mesures d'indice. — Elles sont effectuées sur l'interféromètre du type Zeiss [2] en lumière bleue (λ = 4 358 Å) et verte (λ = 5 460 Å).

Diffusion de la lumière. — On utilise l'appareil décrit par Wippler et Scheibling [3]. Pour λ = 5460 A on a pris la constante de Rayleigh égale à $16{,}3 \, . \, 10^{-2}$ [4] ; c désignant la concentration et I l'intensité de la lumière diffusée à 90° il suffit, comme la dissymétrie est inférieure à 1,1, d'extrapoler à concentration nulle les valeurs de c/I obtenues pour cinq concentrations comprises entre 0,1 % et 0,01 %.

Vitesse de sédimentation. — On la mesure au moyen d'une ultracentrifugeuse Spinco, modèle E, et par la méthode de Philpot-Svensson [5]. Toutes les centrifugations ont été faites à 59 780 t/mn (correspondant à une accélération d'environ 250 000 g) avec une série de concentrations comprises entre 1,5 % et 0,5 %. Pour chaque concentration on effectue les corrections de viscosité et de température selon la méthode classique [6].

On tient compte du refroidissement adiabatique du rotor estimé à 1° C [7]. L'extrapolation à concentration nulle nous donne s^0_{20}.

Le rapport k des concentrations des deux constituants A et B est égal aux rapports d'aires des deux

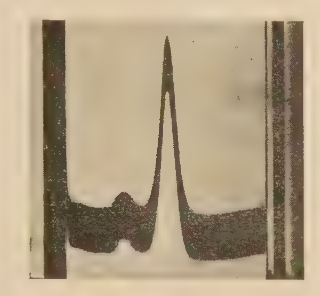


Fig. 2. — Photo prise au cours de la sédimentation d'une solution de γ-globuline en milieu NaCl = 0,6 M à pH6,6 c = 1,09 %, vitesse 59 780 t/mn.

courbes de gradient correspondant à chaque constituant (cf. par ex., fig. 2)

Les aires sont mesurées avec un planimètre d'Amsler.

Diffusion brownienne de translation. — La méthode interférométrique utilisée a déjà été décrite ([8, 9, 10, 11]).

Toutes les mesures ont été faites à 20° ± 0,01° C. Dans le domaine de concentration étudié il n'y a pas de variation de D avec la concentration. Les valeurs de D_1 et D_2 à dilution infinie sont donc les moyennes des mêmes coefficients aux diverses concentrations.

Après correction de viscosité du solvant, on obtient les valeurs de D, rapportées à l'eau à 20°.

On a effectué l'ensemble des expériences dans un intervalle de temps aussi court que possible, pour éviter toute dégradation des protéines en solution.

On doit remarquer enfin, que pour chaque protéine, l'ensemble des mesures porte sur un même échantillon. Les données expérimentales sont ainsi tout à fait comparables entre elles.

b) *Résultats et discussion.*

1) *γ-globuline.* — L'étude est faite sur la partie soluble dans l'eau de la fraction II de la « bovine-γ-globuline » des laboratoires ARMOUR (lot P 30 001).

Toutes les mesures sont faites à pH 6,6, en solution saline 0,6 M c'est-à-dire dans les conditions de stabilité maximum.

Résultats :

Pour $\lambda = 5\,460$ Å $dn/dc = 0{,}182 \pm 0{,}002$

$\lambda = 4\,358$ Å $dn/dc = 0{,}186 \pm 0{,}002$

$\left(\frac{Hc}{\tau}\right)_{c=0} = 6{,}37 \cdot 10^{-6}$ ce qui donne $M_P = 157\,000 \pm 4\,000$

Le diagramme de sédimentation (fig. 2) montre l'hétérogénéité de la γ-globuline.

Les deux pics étant bien nets on se trouve dans le cas n° 1 de l'analyse générale exposée dans la première partie de cet article.

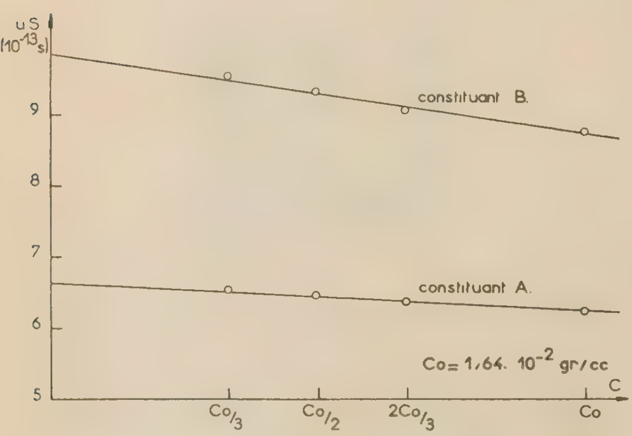


Fig. 3. — Variation avec la concentration des constantes de sédimantation s_A et s_B relatives aux deux constituants de la γ-gluboline.

Le rapport d'aires k est pratiquement constant au cours du temps et indépendant de la concentration.

On trouve $k = 7{,}0 \pm 0{,}4$

Sur la figure 3, on a tracé les deux droites représentant la variation de s_A et s_B avec la concentration. On obtient finalement

$$s^0_{A,\,20} = 6{,}68 \pm 0{,}06 \cdot 10^{-13} \quad s$$
$$s^0_{B,\,20} = 9{,}91 \pm 0{,}07 \cdot 10^{-13} \quad s$$

La figure 4 donne les résultats tirés des mesures de diffusion brownienne. On a tracé dans le système

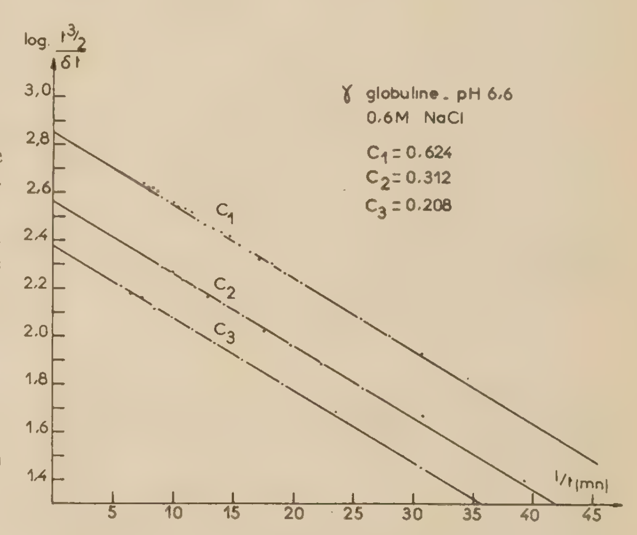


Fig. 4. — Courbes de diffusion des solutions de γ-globuline à pH 6,6 dans NaCl 0,6 M après dialyse.

de coordonnées habituel, les trois droites correspondant aux trois concentrations c_1, c_2, c_3. On remarque une légère courbure à partir de $1/t = 30 \cdot 10^{-4}$ mn^{-1} qui correspond à l'hétérogénéité du système diffusant.

On obtient deux moyennes distinctes :

$$D_1 = 4{,}23 \pm 0{,}13 \cdot 10^{-7} \quad cm^2/s$$
$$D_2 = 3{,}92 \pm 0{,}01 \cdot 10^{-7} \quad cm^2/s$$

La mesure de l'indice de réfraction dans les solutions salines aussi concentrées est délicate, ce qui explique sans doute l'imprécision sur D_1. Ainsi ferons-nous l'analyse à partir des valeurs extrêmes de D_1

1) $D_1 = 4{,}36$

$D_A = 5{,}30$ $\qquad M_A = 110\,500$

on trouve

$$D_B = 1{,}89 \qquad M_B = 464\,000$$
$$M_P \text{ (calculée)} = 155\,400$$

2) $D_1 = 4{,}1$

$$D_A = 4{,}50 \qquad M_A = 131\,000$$
$$D_B = 2{,}38 \qquad M_B = 367\,000$$
$$M_P \text{ (calculée)} = 161\,000$$

Nous avons vérifié expérimentalement que pour des protéines globulaires prises dans des états comparables de force ionique et de pH, on pouvait admettre entre D et M une relation de la forme :

$$D = KM^{-\alpha}$$

avec $\alpha \sim 0{,}5$

Ce sera en particulier le cas du constituant A de la γ-globuline et de la sérumalbumine.

Or, si nous comparons les résultats 1) et 2) relatifs au constituant A avec ceux obtenus dans le cas de la sérumalbumine ($M_{sa} = 66\,400$, $D_{sa} = 6{,}07$) on trouve :

$$\text{pour } D_1 = 4{,}36 \left(\frac{D_{sa}}{D_A}\right)^2 = 1{,}30 \qquad \frac{M_A}{M_{sa}} = 1{,}65$$

$$\text{pour } D_1 = 4{,}1 \left(\frac{D_{sa}}{D_A}\right)^2 = 1{,}82 \qquad \frac{M_A}{M_{sa}} = 1{,}97.$$

Il semble donc raisonnable d'accorder plus de valeur à la deuxième série de résultats. Mais on doit remarquer que seule l'incertitude sur D_1, dans ce cas particulier, a nécessité un choix qui en général n'est pas à faire.

On peut admettre finalement pour l'analyse de la γ-globuline :

$$M_A = 131\,000 \quad D_A = 4{,}5.10^{-7} \quad S_A = 6{,}68.10^{-13}\,s$$
$$M_B = 367\,000 \quad D_B = 2{,}38.10^{-7} \quad S_B = 9{,}91.10^{-13}\,s$$

Nous n'avons pas tenu compte de l'incertitude sur la valeur de k. En fait, lorsque k varie de 6,6 à 7,4, D_A et D_B varient au maximum de 3 %, erreur bien inférieure à celle provenant de la mesure de D_1.

2) *Sérumalbine.* — La sérumalbumine utilisée provient des laboratoires Armour (lot M. 66 909 — list 2 266).

Les mesures sont faites en solution saline 0,15 M à pH 5,32.

Résultats :

Pour $\lambda = 5\,460$ Å $\quad dn/dc = 0{,}185 \pm 0{,}001$

$\lambda = 4\,358$ Å $\quad dn/dc = 0{,}191 \pm 0{,}001$

$$\left(\frac{Hc}{\tau}\right)_{c=0} = 1{,}35_2 \; 10^{-5} \qquad M_P = 74\,000 \pm 2\,000.$$

Le diagramme de sédimentation représenté par la figure 5 montre la faible hétérogénéité de l'échantillon.

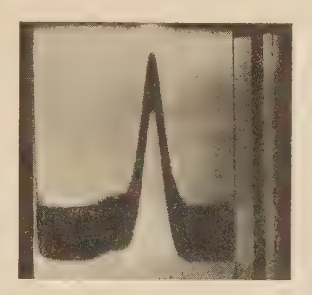


Fig. 5. — Photo prise au cours de la sédimentation d'une solution de sérumalbumine en milieu NaCl 0,15 M à pH 5,3 $c = 1$ %, vitesse = 59 780 t/mn.

Nous nous trouvons dans le cas où l'on ne peut déterminer que s_A, et le rapport d'aire d'une manière assez imprécise.

La figure 6 donne la variation de s_A avec la concentration. On trouve finalement :

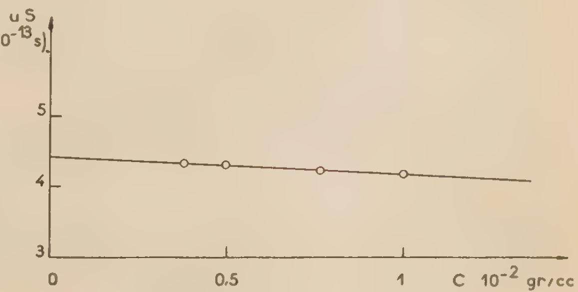


Fig. 6. — Variation avec la concentration de la constante de sédimentation de la sérumalbumine.

$$S^0_{20} = 4{,}42 \pm 0{,}03.10^{-13}\ s.$$
$$k = 11{,}5 \pm 2{,}3$$

Enfin, la diffusion de translation nous donne :

$$D^0_{20} = 5{,}84 \pm 0{,}04.10^{-7}\ \text{cm}^2/\text{s}.$$

Nous pouvons appliquer la méthode indiquée dans l'étude du 3e cas. Le tableau ci-dessous résume le procédé d'itération utilisé et en montre la convergence rapide.

	M_A	M_B	M_B/M_A	$D_A.10^7$
1re approximation...	69 000	131 000	1,9	5,84
2e approximation ...	67 150	152 800	2,28	6,00
3e approximation....	66 635	158 700	2,38	6,05
4e approximation....	66 512	160 110	2,41	6,06
5e approximation....	66 430	161 050	2,42	6,07
6e approximation....	66 410	161 290	2,43	6,07

On peut admettre pour le constituant A, c'est-à-dire pour la sérumalbumine pure la masse :

$$M_A = 66\,400 \pm 1\,600$$

avec de plus :

$$D_A = 6{,}07 \pm 0{,}04 . 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}.$$
$$s_A = 4{,}42 \pm 0{,}03 . 10^{-13} \text{ s}.$$

Les valeurs relatives au constituant B sont peu précises. En particulier la valeur de la masse $M_B = 161\,000$ n'est pas en désaccord avec l'hypothèse la plus souvent admise de l'existence à côté de la sérumalbumine normale d'un dimère, dans la proportion de 5 à 10 % ([12]).

Nous nous sommes préoccupés dans ce travail de donner les méthodes de mesure de masse et de constante de diffusion dans les mélanges binaires en examinant les divers cas qui peuvent se présenter pratiquement.

Il est possible d'envisager de la même manière la résolution d'un mélange de trois ou quatre espèces macromoléculaires, mais ce sera au prix de calculs assez laborieux et d'une incertitude encore plus grande sur les résultats. Nous pensons néanmoins que notre méthode peut apporter un ensemble de résultats intéressants dans l'étude des protéines.

a) Elle permet, comme nous venons de le montrer, de préciser la valeur de la masse moléculaire de plusieurs d'entre elles.

b) Si l'on peut joindre aux résultats des trois types de mesures utilisées, des données viscosimétriques, il doit être possible d'étendre l'analyse homogène à un système de plusieurs constituants.

c) On peut enfin apporter des renseignements nouveaux sur les interactions des protéines en solution, en étudiant les mélanges artificiels de protéines pures et en comparant les résultats de l'analyse aux valeurs réelles connues pour chaque constituant.

Nous tenons à remercier MM. les Professeurs Sadron et Benoit pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail et les nombreux conseils qu'ils nous ont prodigués.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Daune, L et Freund. — *J. of Pol. Sci.*, 1956. Congrès de Réhovoth (sous presse).
(2) A. Weissberger. — *Physicals Methods of Org. Chem.*, 1949.
(3) C. Wippler et G. Scheibling. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 201.
(4) C.I. Carr et B.J. Zimm. — *J. Chem. phys.*, 1950, **18**, 1616.
(5) J. Philpot. — *Nature*, 1938, **141**, 283.
H. Svensson. — *Koll. Z.*, 1940, **90**, 141.
(6) Th. Svedberg et K.O. Pedersen. — *Die Ultracentrifuge*, 1940.
(7) A. Biancheria et G. Kegeles. — *J.A.C.S.*, 1954, **76**, 3737.
(8) G. Scheibling. — *J. de Phys.*, 1950, **11**, 2-5 S.
(9) G. Scheibling. — *J. de Chimie Phys.*, 1950, **47**, 7-8, 688.
(10) M. Daune et H. Benoit. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 233.
(11) M. Daune, H. Benoit et Ch. Sadron. — *J. of Pol. Sci.*, 1955, XVI, 483.
(12) H. Neurath et K. Bailey. — *The Proteins*, 1954, II B, p. 679.

N° 4. — SUR LA CONDENSATION PROGRESSIVE DES ACIDES MOLYBDIQUES

par Y. DOUCET et Mlle S. BUGNON

[*Faculté des Sciences de Dijon.*]

(*Manuscrit reçu le* 18.9.56.)

SOMMAIRE

L'étude des courbes de cryométrie et de conductibilité de l'acide molybdique (dihydrate jaune ou acide de GRAHAM) permet de préciser quantitativement une idée déja exprimée autrefois sous forme qualitative à savoir la condensation progressive des radicaux en Mo. La forme la moins condensée serait $(MoO_3)_4OH_2$ et la constante d'équilibre entre les radicaux en Mo_8. Mo_{12}, Mo_{16}..., dans l'hypothèse où il n'y a pas formation privilégiée d'un polymère donné, serait k = 144,5 ce qui conduit à une condensation croissant rapidement avec la concentration.

Dans un travail de thèse (1), nous avons fait autrefois la cryométrie de précision des solutions aqueuses du dihydrate molybdique jaune et de l'acide dit de GRAHAM.

Les résultats sont portés sur le graphique ci-dessous (fig. 1). En abscisses est la molarité c en atomes de Mo pour 1 000 cm³ d'eau, et en ordonnées, l'abaissement cryométrique molaire $\frac{\theta}{c}$. La courbe est unique pour les deux corps qui forment un seul composé défini. Son extrapolation pour $c = 0$ donne

$$\left(\frac{\theta}{c}\right)_0 = 1{,}39 \pm 0{,}15$$

L'interprétation est la suivante. Soit $(Mo_xO_z)\ H_y$ la formule de l'acide. Il fournit à dilution infinie $(1+y)$ ions, la concentration étant donnée en Mo on a :

$$\left(\frac{\theta}{c}\right)_0 = 1{,}86\,\frac{1+y}{x}$$

La valeur expérimentale ci-dessus donne très sensiblement

$$1 + y = \frac{3}{4}\,x$$

si $y = 2$ on a $x = 4$. Il s'agit donc d'un acide tétramolybdique $Mo_4O_{13}H_2$.

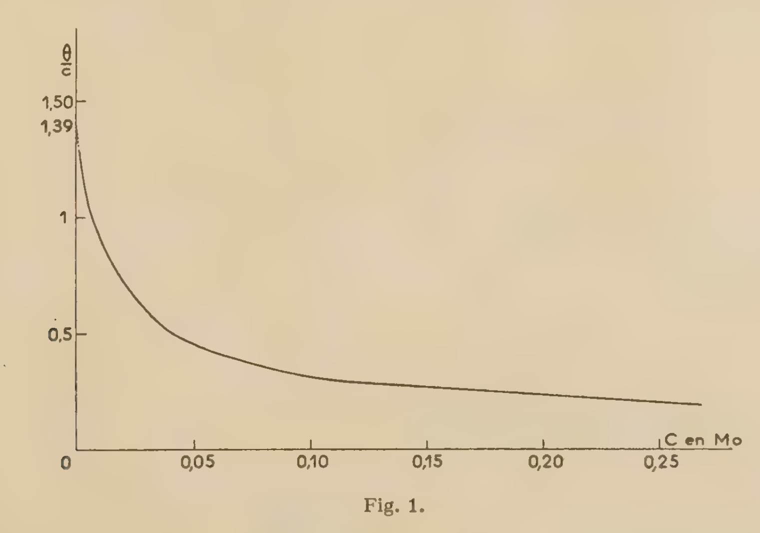


Fig. 1.

Un peu plus tard J. BYÉ (2) a publié une étude détaillée des molybdates et de l'acide, puis G. CARPÉNI (3) a donné une mise au point de la question.

Il pense à la formation progressive d'acides de plus en plus condensés au fur et à mesure que la concentration augmente. Une interprétation de la courbe cryométrique met qualitativement en évidence la formation de l'acide $Mo_8O_{25}H_2$ aux molarités en Mo plus grandes que 0,04 ([4]).

Nous pensons aujourd'hui pouvoir préciser quantitativement cette idée.

D'une analyse détaillée des facteurs agissant sur l'abaissement de la température de congélation des solutions il résulte que la chute de la courbe $\frac{\theta}{c}$ aux concentrations croissantes s'explique :

1° par une diminution du coefficient d'ionisation;

2° par les interactions de Debye-Hückel entre les ions;

3° par une interaction moléculaire entre les molécules plus ou moins condensées. Leurs dimensions très différentes provoquent l'apparition d'une entropie configurationnelle d'excès;

4° par la concentration progressive des ions MoO_3.

Définissons le coefficient d'association par le rapport entre le nombre de molécules dissoutes n_2 et le nombre effectif de molécules dans la solution. Il comprend n'_1 monomères, n'_2 dimères, etc...

$$\chi = \frac{n_2}{\Sigma n'_i}$$

Prigogine ([5]) a calculé l'écart à l'idéalité provoqué par l'association et l'entropie d'excès. Soit f le coefficient d'activité rationnel qui résulte de ces facteurs. Il montre que :

$$\text{Log}\, f = N'^2\left(1 - \frac{1}{\chi}\right) \qquad (1)$$

N'_2 est la fraction molaire stoechiométrique du corps dissous, lorsqu'il n'y a pas d'autres causes d'écart à l'idéalité.

Différents auteurs déterminent le coefficient χ par la mesure de l'intensité des bandes d'absorption du spectre de la solution. Mais nous pouvons ici utiliser la courbe cryométrique.

En effet soit f_1 le coefficient d'activité du solvant : On a

$$f_1 = f_{\pm} \cdot f \qquad (2)$$

$f_{\pm}$ provient de la contribution des facteurs n° 2 (interaction ionique), f des facteurs n°s 3 et 4, c'est le coefficient de Prigogine. On peut écrire

$$a_1 = N_1 f_1 = (N_1 f_{\pm}) f \qquad (11)$$

On sait calculer f_1. En effet la formule cryométrique donne

$$\text{Log}\, N_1 f_1 = \frac{L}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta c}{R} f\left(\frac{1}{T}\right)$$

Soit en solution diluée

$$\text{Log}\, f_1 - N_2 = \frac{-L\theta}{RT_0^2}$$

L'application numérique pour l'eau donne :

$$\text{Log}\, f_1 = -9{,}687 \cdot 10^{-3}\theta + N_2 \qquad (3)$$

D'autre part, nous avons ailleurs ([6]) calculé le coefficient $f_{\pm}$ d'après la théorie de Wicke et Eigen qui ont perfectionné la théorie de Debye-Hückel en introduisant la solvatation des ions.

$$\text{Log}\, f_{\pm} = \frac{M_1}{1000}\,\frac{2}{3}\,A\mu^{\frac{3}{2}}\sigma'$$

Ici $M_1 = 18$ et $A = 1{,}125$ à 273° K en gardant les logarithmes népériens.

La force ionique μ vaut $3\,c\alpha$ si α est le degré d'ionisation. σ' est un coefficient qui dépend de la force ionique et de l'encombrement des ions. Nous avons donné en ([6]) une table de valeurs numériques. On a donc :

$$\text{Log}\, f_{\pm} = 0{,}0702\, c\alpha\sqrt{c\alpha} \cdot \sigma' \qquad (4)$$

Revenons à (1). La fraction molaire N'_2 est celle du corps dissous formant une solution pour laquelle l'écart à l'idéalité est attribuable uniquement au phénomène d'association. Dans le cas particulier de l'acide molybdique il faut tenir compte des interactions ioniques et écrire non pas $N'_2 = 1 - N_1$ mais $N'_2 = 1 - N_1 f_{\pm}$. La concentration des ions $c\alpha$ étant faible on peut poser

$$f_{\pm} = 1 + \text{Log}\, f_{\pm}$$

c'est-à-dire

$$N'_2 \simeq N_2 - \text{Log}\, f_{\pm} \qquad (5)$$

et par suite

$$\text{Log}\, f = (N_2 - \text{Log}\, f_{\pm})\left(1 - \frac{1}{\chi}\right) \qquad (6)$$

Les relations (2), (3), (4), (6) donnent

$$\chi = \frac{N_2 - 0{,}0702\,(c\alpha)^{\frac{3}{2}}\sigma'}{9{,}687 \cdot 10^{-3}\theta}$$

Enfin, toujours en solution diluée

$$N_2 \simeq \frac{18}{1000}\, ic$$

Le facteur i représente le nombre de particules par molécule (facteur de Van't Hoff). La formule finale est donc

$$\chi = \frac{1{,}86i - 7{,}25\alpha\sqrt{c\alpha} \cdot \sigma'}{\theta/c} \qquad (7)$$

Le numérateur représente la courbe cryométrique dans l'hypothèse où le phénomène de condensation ne se produit pas. Sous la forme

$$\chi = \frac{(\theta/c) \text{ théor.}}{(\theta/c) \text{ expér.}}$$

la formule est intuitive.

Arrivé à ce stade, on voit que pour continuer le calcul il faut faire une hypothèse sur la dissociation ionique de l'acide.

On peut poser, avec J. Byé, que les deux acidités sont de force comparable. Pour éviter l'introduction des ions intermédiaires R_xH^- nous écrivons

$$\begin{array}{ccc} R_xH_2 & \rightleftharpoons & R_x^{--} + 2H^+ \\ 1-\alpha & & \alpha \quad\; 2\alpha \end{array}$$

Le radical R_x représente $(MoO_3)_xO$. Il se condenserait suivant la série d'équilibres.

$$\begin{array}{lcl} R_x + R_x & \rightleftharpoons & R_{2x} \\ R_{2x} + R_x & \rightleftharpoons & R_{3x} \\ \cdots & & \end{array}$$

Soit $[M_1]$ la concentration du monomère, $[M_2]$ celle du dimère, etc...

Le nombre de particules comprend pour c moles dissoutes $c(1-\alpha)$ moles non dissociées, $2c\alpha$ ions H^+ puis

$$[M_1]\alpha + [M_2]\alpha + \cdots\cdots [M_i]\alpha$$

radicaux.

Le coefficient de Van't Hoff est

$$i = 1 - \alpha + 2\alpha + \alpha\frac{\Sigma[M_i]}{c}$$

soit

$$i = 1 + \alpha + \frac{\alpha}{\chi}$$

Pour calculer α nous avons recours à la conductibilité. La conductibilité équivalente d'un radical R_i de concentration M_i est $\alpha\frac{[M_i]}{c}\Lambda_{\left(\frac{1}{2}R_i\right)}$ Il est bien évident que la conductibilité est due en majeure partie aux ions H^+, aussi ne commet-on certainement pas d'erreurs appréciables en posant que tous les radicaux R_i ont même conductibilité équivalente. On a donc

$$\Lambda = \alpha\frac{\Sigma M_i}{c}\Lambda_{\left(\frac{1}{2}R_x\right)} + \alpha\Lambda_H$$

soit

$$\Lambda = \frac{\alpha}{\chi}\Lambda_{\left(\frac{1}{2}R_x\right)} + \alpha\Lambda_H \qquad (8)$$

Le coefficient α dans la formule de cryométrie étant évidemment pris au point de congélation de la solution aqueuse, il faudrait que les mesures de conductibilité soient faites dans les mêmes conditions. Mais l'introduction de glace gêne les mesures. Il faut réaliser une bonne agitation des cristaux et cependant aucun d'eux ne doit venir se placer entre les deux surfaces platinées. Nous avons préféré effectuer une série de mesures, pour une même concentration, au cours du refroidissement de la solution qui est plongée dans un bain d'eau et de glace. Les valeurs obtenues à des températures différentes sont extrapolées à zéro degré.

Le pont de Kohlrausch est installé avec un générateur B.F. possédant une borne à la masse de sorte

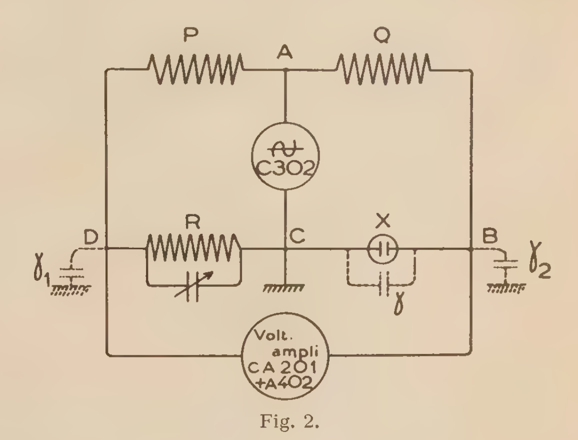


Fig. 2.

qu'on a pu se dispenser de l'artifice de Wagner. Il suffit de shunter la boite de résistances R par C variable. Il existe des admittances parasites entre les branches du pont et le sol. Elles se représentent par γ_1 et γ_2 qui shuntent ainsi les branches CD et CB. On a

$$\frac{\frac{1}{R} + j\omega(c + \gamma_1)}{\frac{1}{X} + j\omega(\gamma + \gamma_2)} = \frac{\frac{1}{P}}{\frac{1}{Q}}$$

Les conditions d'équilibre sont

$$\frac{X}{R} = \frac{Q}{P} = \frac{c + \gamma_1}{\gamma + \gamma_2}$$

La précision n'est limitée que par celle des boites de résistances, et la conductibilité est ainsi connue au 1/1 000 près. Cependant la dispersion des points est bien plus grande que ne le laisserait prévoir cette précision. Nous y reviendrons plus loin.

L'acide est préparé suivant la technique établie par Mlle Murgier [7]. Les concentrations sont déterminées par titrimétrie à la soude avec toutes les précautions d'usage et les solutions les plus diluées sont faites par pesées et dilutions d'une solution-mère établie avec précision.

On mesure donc la concentration en rapportant

$\sqrt{\gamma}$	0,0193	0,0217	0,0252	0,053	0,0614	0,083	0,112	0,122	0,130	0,151	0,160	0,178	0,195
Λ'	63	58,5	54,9	54,8	54,4	54,4	53	54,2	52,7	50,8	49,4	50,1	48,1

$\sqrt{\gamma}$	0,201	0,215	0,222	0,266	0,305	0,335	0,368	0,417	0,477	0,521	0,583	0,661	0,737	0,786	0,887
Λ'	46,9	45,3	44,5	39,9	37,9	35,5	34,7	33,3	31,6	31	29,2	28	26,5	25,7	23,6

la molécule à Mo. Ce sont les équivalents γ qui sont notés dans le tableau ci-dessus.

La courbe (fig. 3) présente une large inflexion. Elle a la même allure que celle qu'on peut tracer d'après les mesures de Byé [2], mais nos valeurs sont systématiquement plus faibles, sans doute à cause de la différence de température (15°). L'extrapolation à l'origine donne

$$\lambda_\infty = 57,5$$

Cependant la cryométrie indique qu'en solution infiniment diluée la molécule est $(MoO_3)_4OH_2$. Puisque la conductibilité a été mesurée en Mo il faut la multiplier par 4 soit

$$\Lambda_\infty = 230$$

D'après les tables numériques données par Harned et Owen [8] la conductibilité équivalente limite de H^+ est $\Lambda_H = 349,15$ à 25° et la variation avec la température est

$$\Lambda = \Lambda_{25} + 4,8159(t - 25) - 1,03 . 10^{-2}(t - 25)^2 - 0,77 . 10^{-4}(t - 25)^3$$

ce qui donne à zéro degré

$$\Lambda^\infty_H = 222$$

si bien que la conductibilité des radicaux est seulement

$$\Lambda^\infty_{\left(\frac{1}{2} R_x\right)} = 8$$

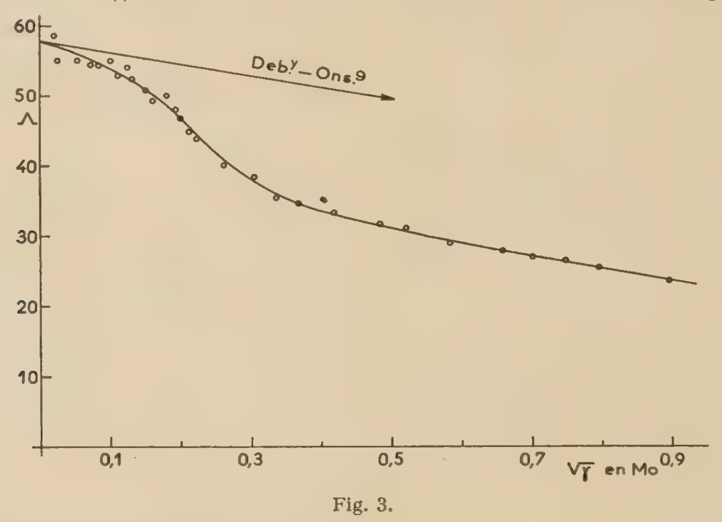


Fig. 3.

La pente à l'origine selon Onsager est pour une molécule du type II-I

$$S = 203$$

à 273° K. Cette valeur est parfaitement d'accord avec l'expérience ce qui montre qu'en solution extrêmement diluée ($c < 10^{-3}$ en Mo_4) l'acide molybdique $Mo_4O_{13}H_2$ est un acide fort totalement dissocié en 3 ions. Mais la courbe s'écarte de la tangente à l'origine par valeurs inférieures, ce qui prouve la diminution du nombre d'ions aux concentrations finies à cause de la dissociation partielle de la molécule et de l'association des anions.

La formule (8) devient dans la théorie primitive d'Onsager [9] qui fournit une approximation largement suffisante ici :

$$\Lambda = 222\alpha - 149\alpha\sqrt{C\alpha} + \frac{\alpha}{\chi}(8 - 55\sqrt{c\alpha}) \qquad (9)$$

Les deux expressions (7) et (9) permettent le calcul de α et χ et par conséquent résolvent le problème. La molarité c est comptée en Mo_4 c'est-à-dire que dans la suite des réactions de condensation nous faisons $x = 4$ et nous prenons $(MoO_3)_4$ pour le monomère. G. Carpéni [3] pense qu'à des dilutions encore plus grandes le monomère doit être en Mo_2 ou peut être même en Mo. De fait, nous avons des abaissements cryométriques et des points de la courbe de conductibilité qui pourraient s'expliquer de cette façon. Mais aux concentrations si voisines de zéro,

les erreurs expérimentales sont telles que l'argument est faible. Nous écrivons le monomère en Mo_4 parce que la suite des calculs montre qu'on peut alors appliquer la loi d'action de masse tandis que les autres hypothèses conduisent à des valeurs de K qui varient d'une façon systématique avec la concentration.

La résolution des équations (7) et (9) est faite de la façon suivante en remarquant que l'influence de χ est faible pour la conductibilité, celle-ci étant attribuable surtout aux ions H^+. On peut donc en première approximation faire $\chi = 1$ dans (9). On tire α de

$$\Lambda = 230\alpha - 204\alpha\sqrt{c\alpha}$$

Pour chaque valeur de α on connaît la force ionique $\mu = 3c\alpha$ et le tableau numérique donné en [6] fournit le coefficient σ. Nous avons pris celui relatif à un rayon de 4 Å sauf pour les deux dernières concentrations pour lesquelles 6 Å convient mieux. Alors l'équation (7) peut se résoudre. Elle donne χ et permet une deuxième approximation pour le calcul de α par (9) qui conduit à une nouvelle valeur plus correcte de χ. On arrive ainsi au tableau de résultats suivant : (c et Λ sont rapportés à Mo_4) :

on obtient le tableau ci-dessous, dans lequel K′ désigne la « constante » de masse sans aucune correction d'activité.

c	0,0013	0,0050	0,0112	0,020	0,030	0,061
10^4K′	0,515	1,265	1,812	3,26	5,65	16
10^4K	0,34	0,59	0,63	0,86	1,16	1,83

Alors que K′ varie dans le rapport de 1 à 32, K varie seulement dans le rapport de 1 à 5. Il est vraisemblable qu'une valeur correcte du coefficient d'activité donnerait à K la valeur qu'on obtient ici par extrapolation à l'origine soit 3.10^{-5}.

Quant au coefficient d'association on voit qu'il ne tarde pas à dépasser 2 ce qui signifie que la condensation ne se borne pas à une seule réaction mais qu'il faut envisager une série de réactions en chaîne.

$$R_4 + R_4 \rightleftharpoons R_8$$
$$R_8 + R_4 \rightleftharpoons R_{12}$$
....

Soit K_1, K_2... les constantes d'équilibre, les concentrations de chaque polymère sont

$$[R_8] = K_1[R_4]^2$$
$$[R_{12}] = K_2[R_4][R_8]$$
....

c	0,0013	0,0050	0,0112	0,020	0,030	0,061
Λ	216	188	152	134	124	108
$\frac{\theta}{c}$	4,2	2,85	1,90	1,42	1,18	0,83
α	0,972	0,873	0,725	0,65	0,61	0,56
χ	1,162	1,49	1,875	2,27	2,64	3,48

Les valeurs trouvées pour α doivent satisfaire à la loi d'action de masse. Si le phénomène de condensation progressive n'existait pas on aurait dans l'hypothèse faite plus haut

$$Mo_4O_{13}H_2 \rightleftharpoons Mo_4O_{13}^{--} + 2H^+$$

avec

$$K = \frac{c^2\alpha^3}{1-\alpha} f_{\pm}^3$$

le coefficient d'activité de l'acide étant $f_{\pm}$. Mais il y a formation d'anions en Mo_8, Mo_{12}, etc... L'expression $c\alpha$ représente la concentration totale c'est-à-dire que

$$c\alpha = ([M_1] + 2[M_2] + 3[M_3] + \cdots\cdots)\alpha$$

Le coefficient d'activité dépend essentiellement de l'encombrement des ions et de ce fait est difficilement calculable. Il est clair que si on prend pour $\log f_{\mp}$ l'expression limite de Debye-Hückel on ne trouvera pas un coefficient K constant. De fait avec

$$\mathrm{Log}_{10} f_{\pm} = -0{,}485 . 2\sqrt{3c\alpha}$$

Il n'y a pas de coefficient d'activité puisque la solution corrigée des 4 facteurs envisagés page 156 est maintenant idéale.

Nous ne disposons pas de données nécessaires au calcul des constantes successives. Mais nous pouvons faire l'hypothèse qu'il n'y a pas formation privilégiée d'un polymère déterminé. Alors nous pouvons reprendre les résultats obtenus par Lassettre [10] qui pose que les constantes K_i sont de valeurs voisines quel que soit l'ordre i.

Dans ces conditions la molarité c qui vaut

$$c = [R_4] + 2[R_8] + 3[R_{12}] + \cdots$$

peut s'écrire

$$c = [R_4] + 2K_1[R_4]^2 + 3K_1^2[R_4]^3 + \cdots$$

ou bien en posant

$$Z = K_1[R_4] \qquad (10)$$
$$c = [R_4](1 + 2Z + 3Z^2 + \cdots)$$

De même,

$$[R_4] + [R_8] + \cdots = [R_4](1 + Z + Z^2 + \cdots)$$

Par définition

$$\chi = \frac{c}{\Sigma[R_i]}$$

par suite

$$\chi = \frac{1 + 2Z + 3Z^2 + \cdots}{1 + Z + Z^2} = \frac{1}{1 - Z} \qquad (11)$$

Remarquons que

$$\frac{c}{[R_4]} = 1 + 2Z + 3Z^2 + \cdots = \frac{d}{dZ}(Z + Z^2 + Z^3 + \cdots)$$

Cette progression géométrique est illimitée et z est plus petit que 1 car il s'exprime par $\frac{[R_i + 1]}{R_i}$, par suite la somme vaut $\frac{Z}{1 - Z}$.

On a donc

$$\frac{c}{[R_4]} = \frac{1}{(1 - Z)^2} = \chi^2$$

Ainsi la concentration du monomère est

$$[R_4] = \frac{c}{\chi^2} \qquad (12)$$

Et d'une façon plus générale la concentration du polymère de rang i est

$$[R_{4i}] = K_1^{i-1}[R_4]^i \qquad (13)$$

Reste à exprimer K_1 en fonction de χ. Eliminons Z entre (10) et (11)

$$[R_4] = \frac{1}{K_1}\left(1 - \frac{1}{\chi}\right)$$

et en comparant avec (12)

$$K_1 = \frac{\chi(\chi - 1)}{c} \qquad (14)$$

Les valeurs numériques précédentes fournissent le tableau suivant

Ainsi le pourcentage du monomère δ_4 est d'après (12)

$$\delta_4 = \frac{100}{\chi^2}$$

et pour le polymère de rang i

$$\delta_{4i} = \frac{100i[R_{4i}]}{c}$$

Soit d'après (12) et (13)

$$\delta_{4i} = \frac{100i(K_1c)^{i-1}}{\chi^{2i}}$$

La proportion d'acide en Mo_4 décroît hyperboliquement, elle n'est déjà plus que de 50 % pour $c = 0{,}004$ et 10 % pour $c = 0{,}05$.

Les courbes donnant les proportions des différents polymères représentent des fonctions à maximum puisque la condensation va en croissant.

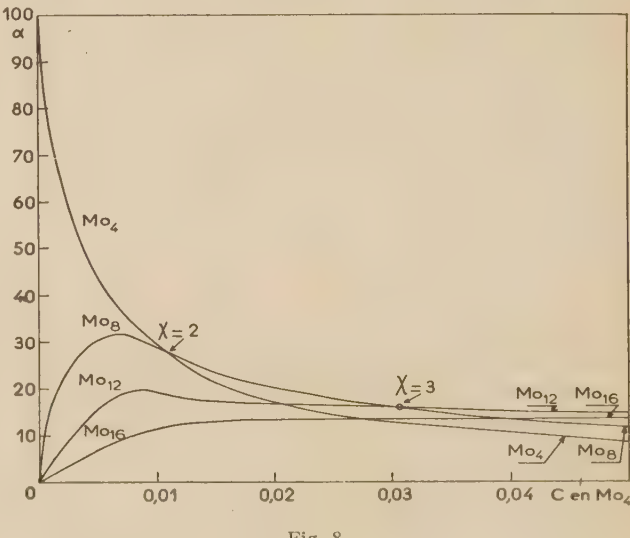


Fig. 8.

Voici quelques points remarquables : Lorsque

c	0,0013	0,0050	0,0112	0,020	0,030	0,061
K_1	144,6	146	146,3	144,5	144,5	141,4
δ_4	74	45	28,5	19,4	14,2	8,3
δ_8	21	29	26	22	18	12
δ_{12}	4	14	18	18,5	16	13

La constance de K_1 est remarquable, surtout si on tient compte des multiples hypothèses faites. La moyenne est

$$K_1 = 144{,}5$$

Il est maintenant possible de calculer les molarités en Mo_4, Mo_8, Mo_{12}, etc... Il semble plus parlant d'exprimer leur proportion en %.

$\chi = 2$ il y a autant d'acide en Mo_4 qu'en Mo_8 soit 25 %, ceci pour $c = 0{,}0135$. Les proportions d'acide en Mo_8 et en Mo_{12} sont les mêmes (15 %) pour $\chi = 3$ soit $c = 0{,}0432$. La décroissance, après le maximum, de la courbe relative au polymère donné est d'autant plus lente que son rang est plus élevé. Si bien qu'aux fortes concentrations ce sont les plus hauts polymères qui prédominent. On arrive

ainsi aux macromolécules, ce qui explique la structure colloïdale de l'acide de GRAHAM.

Si on admet une molécule filiforme on l'écrira

$$\mathrm{HO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{Mo}}-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{Mo}}-\cdots\cdots-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{Mo}}-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{Mo}}-OH}$$

Les mesures expérimentales relatées ici portent toutes sur des solutions fraîchement préparées, c'est-à-dire vieilles d'une semaine au plus. Malgré cela on constate une dispersion des résultats bien supérieure aux erreurs expérimentales. Il est certain que la composition de la solution varie dans le temps et que les proportions données ci-dessus vont en augmentant d'autant plus que la condensation est plus élevée.

De nouvelles études seraient nécessaires pour élucider l'action du temps à concentration donnée.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Y. DOUCET. — *J. de Phys. et Rad.* 1943, IV, 41.
(2) J. BYÉ. — *Thèse.* Paris, 1945, Masson éd.
(3) G. CARPÉNI. — *Bull. Soc. chem.*, 1947, **5-6**, 484.
(4) Y. DOUCET et G. CARPÉNI. — *C.R. Ac. Sc.*, 1947, **224**, 1719.
(5) PRIGOGINE, MATHOT et DESMYTER. — *Bull. Soc. chem. Belge*, 1949, **58**, 547.
(6) Y. DOUCET. — *J. de Chem. Phys.*, 1956, 80.
(7) M[lle] MURGIER. — *C.R. Ac. Sc.*, 1939, 208, 583.
(8) HARNED et OWEN. — *Physical Chemistry of electr. Sol.*, p. 589. s[nd] Edition, 1950.
(9) L. ONSAGER. — *Physik. Z.*, 1927, **28**, 277.
(10) E.W. LASSETTRE. — *J. Am. chem. Soc.*, 1937, **59**, 1389.
(11) Y. DOUCET. — « Les aspects modernes de la cryométrie » Gautiers-Villars, 1954.

N° 5. — NOUVELLE MÉTHODE DE MESURE DE LA CAPACITÉ DE DOUBLE COUCHE ÉLECTRIQUE

par J. GUIZERIX, P. LEVÊQUE et M. RENOU

[*Centre Études Nucléaires, Saclay.*]

(Manuscrit reçu le 28-7-56.*)*

SOMMAIRE

Les auteurs exposent une nouvelle méthode de mesure de la capacité de double couche électrique. Ils observent sur l'écran d'un oscilloscope les variations de tension accompagnant la décharge d'un condensateur dans la cellule électrolytique. Les valeurs de la capacité statique spécifique calculée par cette méthode sur l'électrode à gaine de mercure (1) et l'électrode classique à gouttes de mercure sont en bon accord avec celles données dans la littérature.

GÉNÉRALITÉS

La mesure de la capacité de la double couche électrique d'une électrode métallique plongeant dans la solution d'un électrolyte indifférent, du KCl par exemple, est intéressante par ses relations avec les propriétés de la charge spécifique et le potentiel électrocinétique. Dans les travaux polarographiques en particulier, elle permet d'interpréter les variations du courant résiduel qui est dû pour la plus grande part au courant de charge.

Il est nécessaire de distinguer entre *la capacité différentielle et la capacité statique.*

La capacité différentielle est définie par la relation :

$$C' = \frac{dq}{dE}$$

qui représente le changement de la charge avec le potentiel. Le potentiel électrocinétique variant d'une quantité E, la charge électrique prise par ce pseudo-condensateur est :

$$q = \int_0^E C' dE.$$

Ceci nous permet d'introduire la capacité statique C :

$$C = \frac{1}{E} \int_0^E C' dE$$

qui est équivalente à une capacité qui, pour la même variation E du potentiel, aurait pris la même charge électrique que la capacité ionique.

Différentes méthodes ont été signalées pour la mesure de la *capacité différentielle.* Les plus récentes font appel à l'oscilloscope cathodique dont l'emploi dans l'étude des phénomènes polarographiques s'est montrée très intéressant ([2, 3, 4, 5, 6]).

Nous rappellerons le principe des méthodes utilisées par J.W. LOVELAND et P.J. ELVING, et David C. GRAHAME.

LOVELAND et ELVING ([7]) utilisent un oscilloscope dont le balayage horizontal est lié au potentiel E appliqué à la cellule de telle sorte que :

$$\frac{dE}{dt} = K.$$

Le déplacement vertical du spot lumineux est proportionnel au courant de charge i_c. Il résulte de la définition $C = \frac{dQ}{dE}$ et de la condition expérimentale $\frac{dE}{dt} = K$ que la capacité différentielle est proportionnelle au courant de charge :

$$\frac{dQ}{dt} = KC = i_c.$$

La photographie de l'écran du tube cathodique fournit l'oscillogramme i_c (E) à partir duquel la capacité différentielle est calculée à l'aide de la relation précédente.

La méthode la plus intéressante et la plus récente de mesure de la capacité différentielle est celle de GRAHAME ([8]).

Son principe est identique à celui utilisé dans les investigations antérieures du même auteur; le point nouveau réside dans la méthode de détermination de l'intervalle de temps entre la naissance de la goutte et l'instant de la mesure. Sa connaissance permet d'atteindre la valeur de la capacité spécifique, à partir de la capacité mesurée et de la vitesse de renouvellement du mercure; on se débarrasse ainsi des conditions géométriques de l'expérience.

La cellule électrolytique (fig. 1) constituée par la chaîne électrode à gouttes/solution/électrode de

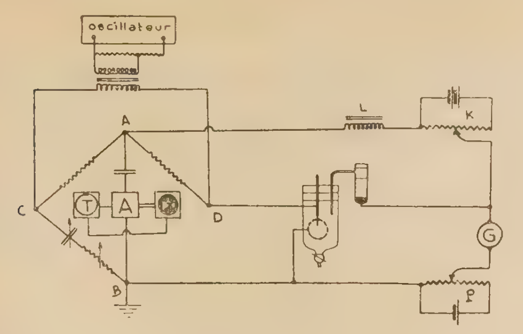


Fig. 1. — Circuit de mesure utilisé par David C. GRAHAME.

référence, est polarisée à l'aide d'un potentiomètre K. Une sphère de toile de platine, percée aux deux pôles, entoure concentriquement la goutte de mercure. Le système électrode à gouttes/solution/sphère de platine est inclus dans la quatrième branche d'un pont symétrique de WIEN qui permet d'en mesurer l'impédance, sous une tension alternative de l'ordre du millivolt et de fréquence 1 000. Une self L bloque bloque le courant alternatif dans le circuit de polarisation.

Lorsque le pont est équilibré, les valeurs de la capacité et de la résistance variable de la branche CB sont égales à celles de la cellule platine/solution/électrode à gouttes.

L'introduction de l'électrode de platine permet, en diminuant la résistance de la solution, d'augmenter la sensibilité de la mesure de la capacité.

L'électrode de platine, reliée à la masse, fixe le potentiel

La différence de potentiel platine/électrode de référence est mesurée par une méthode d'opposition à l'aide du potentiomètre P et du galvanomètre G; sa valeur est appliquée comme correction au potentiel imposé par le potentiomètre K.

Une double couche ionique s'établit au contact du mercure, et une au contact du platine. En toute rigueur la mesure donne la capacité équivalente aux deux capacités correspondantes. Pratiquement la mesure fournit la valeur de la capacité au contact du mercure; en effet ces deux capacités sont en série et la capacité au contact du platine est très grande par rapport à celle au contact du mercure — la surface du platine étant très grande relativement à celle de la goutte.

Quand une goutte de mercure tombe, elle produit une brusque variation du signal qui traduit, dans la branche AB, l'état de déséquilibre du pont. Ce signal en est (A), détecté et appliqué sur la grille d'un thyratron qui déclenche un chronomètre à grande vitesse (T) (2 tours/seconde). A chaque tour ce chronomètre déclenche le balayage de l'oscilloscope. Un système de marquage permet d'étalonner l'oscilloscope en temps. Plusieurs balayages ont lieu pendant la vie d'une goutte; les temps ainsi étalés sont mesurés avec plus de précision. Une capacité et une résistance variables dans la branche du pont homologue à la cellule sont réglées à des valeurs correspondant à l'équilibre du pont à un instant de la vie de la goutte, instant que l'on détermine de la manière suivante : les signaux non détectés sont envoyés après amplification en (A), sur les plaques déflectrices verticales. Sur l'écran de l'oscilloscope ces signaux non résolus donnent une figure qui permet de déterminer avec précision la date d'équilibre du pont (fig. 2).



Fig. 2. — Traduction de l'équilibre du pont de mesure sur l'écran de l'oscilloscope dans la méthode de David D. GRAHAME

La *capacité statique* peut être calculée par trois voies différentes :

— à partir de la capacité différentielle, à l'aide de la relation :

$$C = \frac{1}{E}\int_0^E C' dE$$

— à partir de la courbe électrocapillaire : $\sigma(E)$ où σ est la tension d'interface à l'interface mercure-solution et E la différence de potentiel; C représente dans ce cas la capacité spécifique;

$$\frac{d\sigma}{dE} = q = CE$$

— à partir du *courant de charge* (9) :

En l'absence de courant faradique, pendant un intervalle de temps que l'on prend comme unité, le nombre de coulombs traversant un ampèremètre inclus dans le circuit de tension, divisé par le nombre de gouttes de mercure donne le nombre total de charges transportées par chaque goutte. Cette quantité divisée par l'aire de chaque goute de mercure (supposée sphérique) donne la charge spécifique q et la capacité statique spécifique est donnée par :

$$C = q/E$$

GRAHAME ([10]) a obtenu dans certains cas un excellent

recouvrement des valeurs de la capacité statique calculées par ces trois méthodes.

La technique que nous exposons constitue une nouvelle méthode de mesure de la capacité statique.

Principe de la méthode de mesure de la capacité statique.

On charge une capacité connue à un potentiel déterminé, puis on la décharge dans le circuit : électrode à gouttes/électrode de référence. Le potentiel variable auquel est soumise cette dernière pendant la décharge contribue à la formation d'une double couche ionique. On applique ce potentiel à l'amplificateur vertical d'un oscilloscope fonctionnant en balayage déclenché; on observe sur son écran une courbe potentiel (temps) présentant un palier (fig. 3). L'écran ayant été étalonné en tensions,

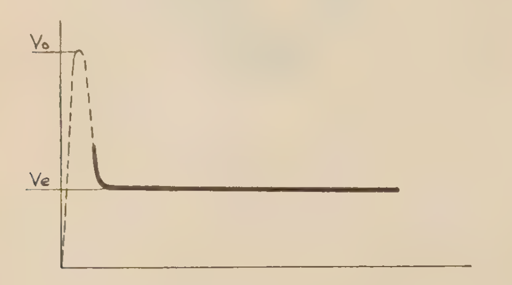


Fig. 3. — Courbe potentiel-temps observée sur l'écran de l'oscilloscope.

l'ordonnée de ce palier nous donne la tension résultant de la répartition des charges entre les deux capacités. Nous en déduisons par le calcul la capacité statique, et la capacité spécifique, un dispositif nous permettant de déterminer l'aire de mercure exposée à l'instant de la mesure.

Nous mesurons la différence de potentiel V aux bornes de la cellule électrolytique : V représente la différence de potentiel : mercure de l'électrode à KCl saturé/mercure de l'électrode à gouttes. Cette convention donne à V des valeurs positives, contrairement à ce qui est fréquemment l'usage. L'interprétation de la courbe électrocapillaire conduit à considérer que le mercure n'est pas chargé au maximum électrocapillaire Vz, qu'il est chargé négativement pour les valeurs de V inférieures à Vz et positivement pour les valeurs supérieures à Vz.

Ψ et Ψz étant les différences de potentiel solution/mercure de l'électrode à gouttes respectivement pour les polarisations V et Vz, le potentiel électrocinétique est $E = \Psi - \Psi z$.

Puisque la différence de potentiel absolue solution/mercure de l'électroce de référence reste constante au cours des mesures, nous pouvons écrire :

$$q = C(\psi - \psi z) = C(V - Vz).$$

Il en résulte que $V = E + Vz$ ce qui est conforme à la condition $E = 0$ pour $V = Vz$ et à la condition de signe de la charge portée par le mercure en fonction des valeurs relatives de V et de Vz.

Soient $CoVo$ la quantité d'électricité (en μ coulomb) prise par la capacité dite de charge, et Ve le potentiel correspondant au palier. La capacité statique est donnée par l'expression :

$$C = \frac{Co(Vo - Ve)}{Ve - Vz}$$

qui exprime la conservation des charges.

Nous devons tenir compte de la capacité d'entrée de l'oscilloscope Ce, et S étant l'aire (en cm^2) de la surface de mercure exposée au moment de la décharge que nous supposons instantanée, la capacité statique spécifique est donnée par :

$$C_{\mu_F} = cm^{-2} = \frac{Co(Vo - Ve) - CeVe}{S(Ve - Vz)}.$$

Signalons que la cellule est soumise à la différence de potentiel Vo au début de la décharge; Vo devra donc être inférieur au potentiel de décharge de l'électrolyte.

Remarquons enfin que lorsque le circuit de la cellule est ouvert, c'est-à-dire lorsque nul potentiel n'a pu contribuer à la formation d'une double couche ionique, la différence de potentiel V est égale au maximum électrocapillaire Vz.

Dispositif et processus de la mesure.

Nous devons atteindre la valeur Ve du potentiel d'équilibre et déterminer l'aire de mercure exposée au moment de la décharge; ceci implique la connaissance précise de la date de cette dernière, en relation avec la vie de la goutte.

Nous prenons comme origine des temps l'instant de la chute d'une goutte. Ce phénomène est transformé en signal électrique qui après amplification attaque la grille d'un thyratron qui déclenche, par l'intermédiaire d'un relai autocoupeur, la marche ou l'arrêt d'un chronomètre à grande vitesse de rotation (1 tour/seconde).

Il est nécessaire que le mercure soit déchargé entre deux mesures. Il est certain, le courant de fuite étant important, que cette condition est réalisée. Un contacteur à commande manuelle, à 5 galettes

et 2 positions permet de réaliser les opérations suivantes (fig. 4) :

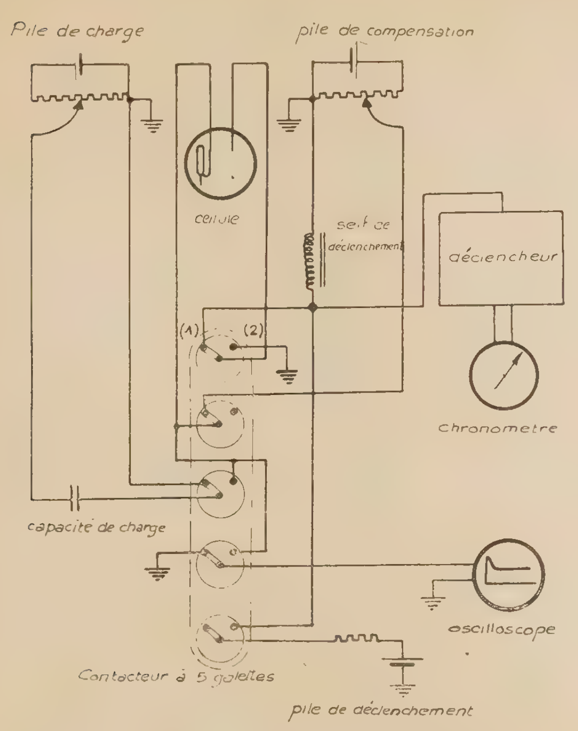


Fig. 4. — Circuit de mesure et de déclenchement utilisé pour l'électrode à gouttes.

Position 1 :

— charge de la capacité C*o*; un potentiomètre permet de faire varier la tension de charge;

— mise de l'oscilloscope à la masse.

Position 2 :

— décharge de la capacité C*o* dans la cellule électrolytique;

— prise de tension par l'oscilloscope;

— envoi d'une impulsion électrique dans le circuit de déclenchement du chronomètre; ce dernier est arrêté.

Nous avons utilisé deux dispositifs différents pour obtenir un signal électrique à la chute d'une goutte de mercure. Pour l'électrode à gaine, la goutte de mercure en tombant occulte un faisceau lumineux qui éclaire une cellule photoconductrice (au sulfure de cadmium) (fig. 5). L'augmentation de résistance résultante crée une impulsion positive qui est envoyée dans le circuit du déclencheur. La mise au point de ce dispositif est facilitée en utilisant une cuve électrolytique avec deux fenêtres parallèles planes.

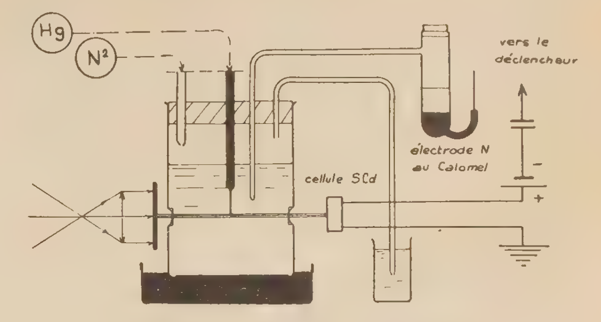


Fig. 5. — Cellule électrolytique de l'électrode à gaine et dispositif générateur du signal électrique.

Pour l'électrode à gouttes nous avons exploité dans une self, dite self de déclenchement, la variation brusque du courant de charge accompagnant la chute d'une goutte.

La cellule est polarisée entre deux mesures à une valeur voisine du maximum électrocapillaire afin d'obtenir des variations exploitables du courant de charge. Lorsque le contacteur passe de la position (1) à la position (2), la cellule, en circuit ouvert, se met au potentiel du maximum électrocapillaire.

La cellule électrolytique est analogue à une cellule classique de polarographie rendue bien étanche par de la paraffine. On débarrasse la solution d'air en y faisant barboter pendant l'heure précédant les mesures un courant d'azote R. Cet azote est épuré dans 3 flacons à pyrogallol dont les couleurs respectives nous renseignent sur l'absorption de l'oxygène.

Connaissant la date de la vie de la goutte à laquelle la mesure a été faite, nous devons calculer l'aire de mercure exposée à cet instant. Deux méthodes ont été expérimentées, l'une pour l'électrode à gouttes, l'autre pour l'électrode à gaine.

Dans le cas de l'électrode à gouttes, nous formulons deux hypothèses; tout d'abord que le volume de la goutte augmente linéairement avec le temps, et, que la goutte peut être assimilée à une sphère parfaite pendant toute sa vie. Grahame [8] a vérifié que la capacité est proportionnelle à l'aire calculée en faisant cette dernière hypothèse, de 0,2 seconde après la naissance jusqu'à l'instant précédent la chute de la goutte, le temps de gouttage étant de l'ordre de 4 secondes.

Nous recueillons un nombre déterminé de gouttes de mercure dans des conditions identiques à celles de l'expérience. Nous en déduisons après pesée l'aire S*o* de la surface de la goutte à une date correspondant au temps de gouttage.

L'aire S à l'instant *t* est donnée par la relation :

$$S = So(t/to)^{2/3}.$$

Dans le cas de l'électrode à gaine, la détermination de la loi de variation de l'aire exposée en fonction du temps conduit à des calculs compliqués et hasardeux. Nous leur préférons une méthode photographique. On photographie à un instant déterminé la gaine de mercure simultanément un étalon de longueur. Connaissant une section de la surface du mercure, nous pouvons, en supposant que cette surface est de révolution, calculer son aire en la décomposant en éléments de surfaces simples.

Résultats des mesures.

Nous avons utilisé une solution 0,1 N de chlorure de potassium dans de l'eau distillée; la température était de 25° C. Nous nous sommes assurés que l'électrode de référence a une capacité bien supérieure à celle que nous voulons mesurer. Pour cela nous avons déchargé une capacité dans le circuit constitué par 2 électrodes au calomel plongeant dans la solution de chlorure de potassium. La courbe obtenue ne présente pas de palier appréciable et est analogue à la courbe de décharge d'une capacité dans une résistance.

La valeur du maximum électrocapillaire par rapport à une électrode au calomel (KCl saturé) est :

$$Vz = 0{,}53 \text{ volts.}$$

Les tableaux I et II donnent la capacité spécifique en fonction de la tension d'équilibre V*e*, pour l'électrode à gouttes; ces résultats sont traduits sur le graphique de la figure 6. Nous avons porté sur le même graphique les valeurs de la capacité statique calculée à partir des charges spécifiques données par GRAHAME ([8]).

TABLEAU I

Relation entre la capacité statique spécifique et la polarisation (contre électrode au calomel — KCl saturé) pour l'électrode à gouttes.

V*e* (Volts)	C (μF.cm^{-2})
0,37	39,0
0,44	37,5
0,67	28,5
0,79	26,5
0,81	22,5
0,93	17,5
1,18	18,5

TABLEAU II

Relation entre la capacité statique spécifique et la polarisation pour l'électrode à gaine.

V*e* (Volts)	C (μF.cm^{-2})
0,61	28,9
0,73	24,2
0,91	19,4
1,07	17,6
1,14	17,9
1,29	17,4
1,44	17,0

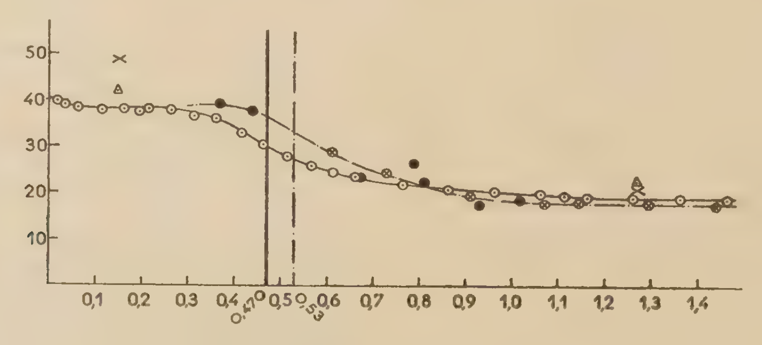


Fig. 6. — Capacité statique spécifique (μF.cm^{-2}) relative à la polarisation (Volts) contre électrode au calomel (KCl saturé).

● électrode à gaines } présente étude
● électrode à gouttes } présente étude
⊙ électrode à gouttes — GRAHAME
△ « — ILKOVIC
maximum electrocapillaire ✕ « — PHILPOT

GRAHAME obtient par une intégration numérique de la capacité différentielle la charge spécifique $\int_0^E C'\,dE$. Nous calculons la capacité statique à partir de ces résultats, le maximum électrocapillaire relatif à une électrode à calomel (KCl N) étant : 0,506 volts.

Pour traduire ces résultats sur le graphique, nous tenons compte de la différence de potentiel + 0,036 volts que présente l'électrode normale

au calomel par rapport à l'électrode au KCl saturé (tableau III).

TABLEAU III

Relation entre la capacité statique spécifique et la polarisation (contre électrode au calomel — KCl saturé) pour l'électrode à gouttes. Valeurs calculées à partir des données de D.C. Grahame.

V (Volts)	C (μF.cm^{-2})	V (Volts)	C (μF.cm^{-2})
—	—	—	—
0,014	39,82	0,514	27,79
0,034	39,10	0,564	25,59
0,064	38,40	0,614	24,60
0,114	37,80	0,664	23,57
0,164	37,95	0,764	22,09
0,194	37,50	0,864	20,97
0,214	37,90	0,964	20,12
0,264	37,80	1,064	19,47
0,314	36,50	1,114	19,18
0,364	35,05	1,164	18,96
0,414	32,80	1,264	18,62
0,464	30,40	1,364	18,40
0,470	.....	1,464	18,30

Les capacités statiques spécifiques correspondant aux mesures de Grahame et aux nôtres sont en bon accord pour des valeurs de la polarisation non voisines du maximum électrocapillaire. Cette divergence peut, pour la majeure partie, trouver son origine dans la différence des maxima électrocapillaires trouvée par Grahame et par nous-mêmes (respectivement 0,47 volt et 0,53 volt). Signalons que la littérature donne des valeurs du maximum électrocapillaire (relatif à l'électrode au calomel — KCl 1N) variant de 0,4 à 0,6 V. Cette grande différence est due surtout aux traces d'oxygène restant dans la solution.

Nous faisons remarquer en outre, que les résultats que nous trouvons sont entachés d'une erreur relative plus importante au voisinage du maximum électrocapillaire. Celle-ci a son origine, d'une part, dans l'erreur relative plus grande que nous faisons dans la mesure de faibles hauteurs de palier au voisinage du maximum électrocapillaire, d'autre part et surtout dans l'importance relative que prend au voisinage du maximum électrocapillaire la faible tension parasite due au secteur.

Nous portons sur le même graphique les résultats de calculs de Ilkovic (12) et de mesures de Philpot (13) pour des tensions assez lointaines de part et d'autre du maximum électrocapillaire. Ces dernières valeurs sont assez différentes entre elles, et de celles trouvées par Grahame et nous-mêmes.

Signalons que Loveland et Eveling trouvent des valeurs de la charge spécifique en excellent accord avec celles de Grahame pour trois valeurs de polarisation. Il est regrettable de ne pas pouvoir faire cette comparaison sur toute l'échelle de polarisation.

CONCLUSION

Nous avons décrit une nouvelle méthode de mesure de capacité de double couche électrique; elle permet d'atteindre la valeur de la capacité statique. Elle fournit des résultats comparables avec ceux donnés par d'autres méthodes. Elle nécessite un appareillage rencontré couramment dans les laboratoires, et est caractérisée par sa simplicité.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. Leveque. — *J. Chim. phys.*, 1952, **49**, 269.
(2) J. Heyrovsky, F. Sorm et J. Forejt. — *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* 1947, **12**, 11.
(3) P. Delahay. — *J. amer. Soc.*, 1949, **53**, 1279.
(4) R. Bieber et G. Trumpler. — *Helv. chim. Acta.*, 1947, **30**, 971.
(5) A. Sevcik. — *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 1948, **13**, 349.
(6) R.J. Newcombe et W. Boardman. — *Chem. Industr. G.B.*, 1955, **46**, 1473.
(7) J.W. Loveland et P.J. Elving. — *J. phys. Chem.*, 1952, **56**, 250.
(8) David C. Grahame. — *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 2975.
(9) I.M. Kolthoff et J.J. Lingane. — *Chem. Rev.*, 1939, **24**, 31.
(10) David C. Grahame. — *J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 1207.
(11) I.M. Kolthoff et J.J. Lingane. — *Polarography*, 2e éd., 1952, **1**, 135. — *Interscience publishers*, Inc. New-York.
(12) D. Ilkovic. — *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 1936, **8**, 170.
(13) Y. St. L. Philpot. — *Phil. Mag.*, 1932, (7), **13**, 775.
(14) Stern. — *Z. Electrochem.*, 1924, **30**, 508.
(15) Gouy. — *J. Phys. et le Radium.* 1910, (4), **9**, 457.
(16) D.C. Grahame. — *Chem. Revs.*, 1947, **41**, 441.
(17) Gouy. — *Ann. Phys.*, 1916, (9), **6**, 5.
(18) Ilkovic. — *Coll. Trav. Chim. Tchecosl.*, 1934, **6**, 498.
(19) Chapman. — *Phil. Mag.*, 1913, (6), **21**, 475.
(20) Grahame. — *J. chem. Phys.*, 1953, **21**, 1054.
(21) Grahame et Soderberg. — *J. Chem. physics.*, 1954, **22**, 449.
(22) D.C. Grahame. — *J. amer chem. Soc.*, 1954, **76**, 4819.
(23) D.C. Grahame. — *J. Chem. phys.*, 1950, **18**, 903.
(24) D.C. Grahame. — *Z. Electrochem.*, 1955, **59**, 7/8 773.

N° 6. — L'INTERACTION DE CONFIGURATION COMME MÉTHODE DE CALCUL DES ORBITALES MOLÉCULAIRES DU CHAMP SELF-CONSISTENT

II. — État fondamental d'un système à un nombre impair d'électrons.

par ROLAND LEFEBVRE

[*Centre de Chimie Théorique de France,* 155, *rue de Sèvres, Paris (XV*e*).*]

(*Manuscrit reçu le* 5.9.56.)

SOMMAIRE

Sur le modèle de la méthode présentée dans l'article I un procédé est développé qui permet, par itérations successives, d'obtenir les orbitales moléculaires self-consistentes correspondant à la représentation par un seul déterminant de l'état fondamental d'un système à un nombre impair d'électrons. On montre que dans l'approximation semi-empirique de PARISER et PARR, et POPLE, les orbitales moléculaires d'un hydrocarbure alternant impair sont liées entre elles comme le sont celles de la théorie de HÜCKEL.

INTRODUCTION

La fonction d'onde utilisée ici pour représenter l'état fondamental d'une molécule à un nombre impair d'électrons est le déterminant normalisé construit sur des spinorbitales orthonormées :

$$^{2}\Psi_o = |\Phi_1\bar{\Phi}_1\Phi_2\bar{\Phi}_2 \cdots \Phi_n\bar{\Phi}_n\Phi_o|. \quad (1)$$

L'orbitale simplement occupée, qui peut être soit Φ_o soit $\bar{\Phi}_o$ est notée ainsi par analogie avec l'orbitale zéro de la théorie de HÜCKEL (1).

Diverses méthodes ont déjà été proposées pour étudier un tel système d'électrons : on a soit écarté la représentation (1) (2, 3) soit déterminé des orbitales qui obéissent à des équations différentes de celles du champ self-consistent (4). On se propose ici, en étendant la méthode utilisée dans la première partie de ce travail (5) de montrer comment on peut calculer les orbitales moléculaires solutions des équations du champ self-consistent pour la fonction (1), tout en évitant les difficultés inhérentes à la résolution de ces équations.

I. — Les équations du champ self-consistent pour une fonction d'onde à une seule orbitale simplement occupée.

Les notations et les définitions sont les mêmes que dans l'article précédent. Pour alléger les développements on suppose également que le groupe de symétrie n'admet pas de représentations irréductibles dégénérées et que les orbitales moléculaires sont des fonctions réelles.

a) *Les équations.*

Les équations du champ self-consistent ont déjà été développées dans le cas de n orbitales doublement occupées et n' orbitales simplement occupées par des électrons tous de même spin (6). Dans le cas considéré ici $n' = 1$. On a ainsi les équations :

$$\left\{H^c + \sum_j (2J_j^s - K_j^s) + \frac{1}{2}(2J_o^s - K_o^s)\right\}\Phi_i^s = \varepsilon_{ii}^s\Phi_i^s + \sum_{j \neq i}^{n} \varepsilon_{ji}^s\Phi_j^s + \varepsilon_{oi}^s\Phi_o^s \quad (1 \leqslant i, j \leqslant n) \quad (2)$$

$$\left\{H^c + \sum_j (2J_j^s - K_j^s)\right\}\Phi_o^s = \overline{\varepsilon_{oo}}^s\Phi_o^s + 2\sum_{j=1}^{n} \varepsilon_{jo}^s\Phi_j^s \quad (3)$$

En même temps que les indices i, j, k, ... prenant les valeurs 1, 2, ... n, $n+1$ ... seront utilisés simultanément des indices α, β, γ ... qui peuvent prendre ces valeurs et la valeur 0.

De l'équation (2) on tire que la matrice $(\varepsilon^s_{\alpha\beta})$

(α et $\beta \neq 0$) s'identifie avec la matrice de l'opérateur :

$$\left\{ H^c + \sum_{j=1}^{n} (2J_j^s - K_j^s) + \frac{1}{2}(2J_o^s - K_o^s) \right\}$$

calculée dans le système des Φ^s_α, Φ^s_β, ...

Pour compléter cette matrice on définira également une quantité :

$$\varepsilon_{oo}^s = \int \Phi_o^s \left\{ H^c + \sum_{j=1}^{n} (2J_j^s - K_j^s) + \frac{1}{2}(2J_o^s - K_o^s) \right\} \Phi_o^s \, d\tau$$
$$= \overline{\varepsilon_{oo}^s} + \frac{1}{2} J^{s*}_{oo}$$

b) *Conditions de la self-consistence.*

1) De l'équation (3) on tire par multiplication à gauche par Φ^s_i et intégration :

$$2\varepsilon_{io}^s = \int \Phi_i^s \left\{ H^c + \sum_{j=1}^{n} (2J_j^s - K_j^s) \right\} \Phi_o^s \, d\tau$$
$$= \int \Phi_i^s \left\{ H^c + \sum_{j=1}^{n} (2J_j^s - K_j^s) + \frac{1}{2}(2J_o^s - K_o^s) \right.$$
$$\left. - \frac{1}{2}(2J_o^s - K_o^s) \right\} \Phi_o^s \, d\tau = \varepsilon_{io}^s - \frac{1}{2} \zeta_{oi}^{oos}$$

soit : $\qquad \varepsilon_{io}^s + \frac{1}{2} \zeta_{oi}^{oos} = 0 \quad (1 \leqslant i \leqslant n) \qquad (4)$

2) par multiplication à gauche de (2) par Φ^s_k, orbitale complètement inoccupée, et intégration, on obtient :

$$\int \Phi_k^s \left\{ H^c + \sum_{j=1}^{n} (2J_j^s - K_j^s) + \frac{1}{2}(2J_o^s - K_o^s) \right\} \Phi_i^s \, d\tau$$
$$= \varepsilon_{ki}^s = \varepsilon_{ik}^s = 0 \quad (1 \leqslant i \leqslant n,\ n+1 \leqslant k \leqslant \ldots) \quad (5)$$

3) par multiplication à gauche de (3) par Φ^s_k, orbitale complètement inoccupée et intégration on obtient :

$$\int \Phi_k^s \left\{ H^c + \sum_{j=1}^{n} (2J_j^s - K_j^s) \right\} \Phi_o^s \, d\tau$$
$$= \varepsilon_{ok}^s - \frac{1}{2} \zeta_{ok}^{oos} = 0 \quad (n+1 \leqslant k \leqslant \ldots). \quad (6)$$

Les relations (4), (5), et (6) auxquelles doivent satisfaire les orbitales self-consistentes ont été obtenues d'une autre façon par LONGUET-HIGGINS et POPLE [4] en annulant la variation du premier ordre de l'énergie totale lorsqu'on fait varier les orbitales self-consistentes.

La réciproque est également vraie. Si une suite d'orbitales :

$$\Phi_1^s,\ \Phi_2^s,\ \cdots\ \Phi_n^s,\ \Phi_o^s$$

complétée par des orbitales Φ^s_{n+1}, Φ^s_{n+2}, ... Φ^s_k, ... afin de former une suite complète satisfont aux relations (4), (5) et (6), elles sont solutions de (2) et (3).

Considérons en effet :

$$\int \Phi_\alpha^s \left[\left\{ H^c + \sum_{j=1}^{n} (2J_j^s - K_j^s) + \frac{1}{2}(2J_o^s - K_o^s) \right\} \Phi_i^s \right.$$
$$\left. - \varepsilon_{ii}^s \Phi_i^s - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n} \varepsilon_{ji}^s \Phi_j^s - \varepsilon_{oi}^s \Phi_o^s \right] d\tau.$$

Ceci est nul quel que soit l'indice α. Pour $1 \leqslant \alpha \leqslant n$ ou $\alpha = 0$ ceci est nul par suite de la définition de $\varepsilon^s_{\alpha i}$. Pour $\alpha \geqslant n+1$ ceci équivaut à (5). La quantité entre crochets est orthogonale à une fonction arbitraire. On a donc la relation (2).

Considérons ensuite :

$$\int \Phi_\alpha^s \left[\left\{ H^c + \sum_{j=1}^{n} (2J_j^s - K_j^s) \right\} \Phi_o^s \right.$$
$$\left. - \overline{\varepsilon_{oo}^s} \Phi_o^s - 2 \sum_{j=1}^{n} \varepsilon_{jo}^s \Phi_j^s \right] d\tau.$$

Ceci est également nul quel que soit α. Pour $1 \leqslant \alpha \leqslant n$ ceci équivaut à (6), pour $\alpha = 0$ ceci est nul par suite de la définition de ε^s_{oo} et pour $\alpha \geqslant n+1$ ceci équivaut à (4). On a donc la relation (3) pour la même raison que ci-dessus.

Les relations (4), (5) et (6) vont, dans la suite, jouer le même rôle que la relation :

$$\varepsilon^s_{ik} = 0$$

i occupée, *k* inoccupée dans le cas à couches complètes.

Désormais, comme dans la partie I, on supposera que les orbitales sont construites sur une base orthonormée finie. Les mêmes notations que ci-dessus seront utilisées bien qu'à strictement parler on devrait utiliser une formulation matricielle [cf. ROOTHAAN [7]].

II. — Calcul d'orbitales améliorées par une méthode de perturbation :

Soit maintenant une suite d'orbitales :

$$\Phi_1,\ \Phi_2,\ \cdots\ \Phi_n,\ \Phi_o,\ \Phi_{n+1},\ \cdots\ \Phi_m$$

dont les $n+1$ premières sont par hypothèse assez

proches des orbitales solutions des équations (2) et (3) pour que l'on puisse écrire :

$$\Phi_\alpha{}^s = \Phi_\alpha + \sum_{\beta \neq \alpha} C_{\alpha\beta}\Phi_\beta \quad (C_{\beta\alpha} = -C_{\alpha\beta}) \qquad (7)$$

Les seules restrictions imposées aux coefficients sont celles qui garantissent une orthogonalité au premier ordre des nouvelles orbitales.

Comme dans le cas d'un état à couches complètes, nous chercherons à calculer les coefficients inconnus, en annulant les quantités qui expriment la variation du 1er ordre de l'énergie soit :

$$\varepsilon_{io}{}^s + \frac{1}{2}\zeta_{oi}^{oos} = 0 \qquad (8)$$

$$\varepsilon_{ko}{}^s - \frac{1}{2}\zeta_{ok}^{oos} = 0 \quad (1 \leqslant i \leqslant n,\ n+1 \leqslant k \leqslant m) \qquad (9)$$

$$\varepsilon_{ik}{}^s = 0 \qquad (10)$$

Ces quantités seront calculées en utilisant un opérateur S.C.F. construit sur les orbitales (7) (*) et en ne gardant que les termes d'ordre zéro et un. Comme dans le précédent article on décompose l'opérateur S.C.F. en :

$$H^{SCF}(\Phi^s{}_\alpha) = H^{SCF}(\Phi_\alpha) + \sum_{j=1}^{n}\left[2(J_j{}^s - J_j) - (K_j{}^s - K_j)\right] + (J_o{}^s - J_o) - \frac{1}{2}(K_o{}^s - K_o)$$

ou : $\qquad H^{SCF}(\Phi_\alpha{}^s) = H^{SCF}(\Phi_\alpha) + \Delta H^{SCF}$.

Pour les éléments de matrice des opérateurs $(J^s{}_\gamma - J_\gamma)$ et $(K^s{}_\gamma - K_\gamma)$ dans le système des Φ_α, Φ_β, ... on a respectivement :

$$\int \Phi_\alpha (J^s{}_\gamma - J_\gamma)\Phi_\beta\, d\tau = \int (\Phi^2{}_\gamma(1) + 2\sum_\delta C_{\gamma\delta}\Phi_\gamma(1)\Phi_\delta(1) + \cdots)(e^2/r_{12})\Phi_\alpha(2)\Phi_\beta(2)\, d\tau_{12}$$
$$- \int \Phi^2{}_\gamma(1)(e^2/r_{12})\Phi_\alpha(2)\Phi_\beta(2)\, d\tau_{12} = 2\sum_\delta C_{\gamma\delta}\zeta_{\alpha\beta}^{\gamma\delta} + \cdots \qquad (11)$$

$$\int \Phi_\alpha (K_\gamma{}^s - K_\gamma)\Phi_\beta\, d\tau = \int (\Phi_\gamma(1) + \sum_\delta C_{\gamma\delta}\Phi_\delta(1))\Phi_\alpha(1)(e^2/r_{12})(\Phi_\gamma(2) + \sum_{\delta'} C_{\gamma\delta'}\Phi_{\delta'}(2))\Phi_\beta(2)\, d\tau_{12}$$
$$- \int \Phi_\gamma(1)\Phi_\alpha(1)(e^2/r_{12})\Phi_\gamma(2)\Phi_\beta(2)\, d\tau_{12} = \sum_\delta C_{\gamma\delta}(\zeta_{\delta\beta}^{\gamma\alpha} + \zeta_{\gamma\beta}^{\delta\alpha}).$$

(*) Des procédés de perturbation utilisant un opérateur S.C.F. construit sur les orbitales inconnues ont déjà été utilisés par H.W. Peng, *Proc. Roy. Soc.*, 1941, **A 178**, 499 et G.G. Hall et J.E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc.*, 1950, **A 202**, 155.

Quelles que soient les orbitales $\Phi_\alpha{}^s$ et $\Phi_\beta{}^s$ on a :

$$\varepsilon_{\alpha\beta}{}^s = \int (\Phi_\alpha + \sum_{\gamma \neq \alpha} C_{\alpha\gamma}\Phi_\gamma)(H^{SCF} + \Delta H^{SCF})\left(\Phi_\beta + \sum_{\delta \neq \beta} C_{\beta\delta}\Phi_\delta\right) d\tau$$
$$= \varepsilon_{\alpha\beta} + \sum_{\gamma \neq \alpha} C_{\alpha\gamma}\varepsilon_{\gamma\beta} + \sum_{\delta \neq \beta} C_{\beta\delta}\varepsilon_{\alpha\delta} + \int \Phi_\alpha \Delta H^{SCF}\Phi_\beta d\tau$$

et en utilisant les relations (11) et (12) :

$$\int \Phi_\alpha \Delta H^{SCF} \Phi_\beta\, d\tau = \sum_{j=1}^{n}\sum_{\substack{\delta=1\\ \delta \neq j}}^{m} C_{j\delta}(4\zeta_{\alpha\beta}^{j\delta} - \zeta_{\delta\beta}^{j\alpha} - \zeta_{j\beta}^{\delta\alpha}) + \frac{1}{2}\sum_{p=1}^{m} C_{op}(4\zeta_{\alpha\beta}^{op} - \zeta_{p\beta}^{o\alpha} - \zeta_{o\beta}^{p\alpha}).$$

On a enfin :

$$\zeta_{o\alpha}^{oos} = \zeta_{o\alpha}^{oo} + 2\sum_p C_{op}\zeta_{o\alpha}^{op} + \sum_\gamma C_{\alpha\gamma}\zeta_{o\gamma}^{oo} + \sum_q C_{oq}\zeta_{q\alpha}^{oo} + \cdots.$$

Les relations se déduisant de (8), (9) et (10) en ne gardant que les termes du premier ordre peuvent être groupées en une relation unique :

$$\varepsilon_{\alpha\beta}{}^s + \frac{1}{2}\eta\zeta_{o\alpha}^{oos} = \varepsilon_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}\eta\zeta_{o\alpha}^{oo} + \sum_{\gamma \neq \alpha} C_{\alpha\gamma}\varepsilon_{\gamma\beta}$$
$$+ \sum_{\delta \neq \beta} C_{\beta\delta}\varepsilon_{\alpha\delta} + \sum_{j=1}^{n}\sum_{\substack{\delta=1\\ \delta \neq j}}^{m} C_{j\delta}(4\zeta_{\alpha\beta}^{j\delta} - \zeta_{\delta\beta}^{j\alpha} - \zeta_{j\beta}^{\delta\alpha})$$
$$+ \frac{1}{2}\sum_{p=1}^{m} C_{op}(4\zeta_{\alpha\beta}^{op} - \zeta_{p\beta}^{o\alpha} - \zeta_{o}^{p\alpha})$$
$$+ \frac{1}{2}\eta\left(2\sum_p C_{op}\zeta_{o\alpha}^{op} + \sum_{\gamma \neq \alpha} C_{\alpha\gamma}\zeta_{o\gamma}^{oo} + \sum_q C_{oq}\zeta_{q\alpha}^{oo}\right) = 0$$

(8′), (9′), (10′)

avec les conventions suivantes :

pour (8′) : $\alpha = i,\ \beta = 0,\ \eta = +1$
pour (9′) : $\alpha = k,\ \beta = 0,\ \eta = -1$
pour (10′) : $\alpha = i,\ \beta = k,\ \eta = 0.$

Ces équations ne contiennent pas en fait, au premier ordre, les coefficients qui pourraient lier entre elles les orbitales doublement occupées, ou complètement inoccupées. On peut en effet grouper les termes contenant ces coefficients comme suit :

$$\sum_{\substack{\gamma=1\\ \gamma \neq i}}^{n} C_{i\gamma}\left(\varepsilon_{\gamma o} + \frac{1}{2}\zeta_{o\gamma}^{oo}\right) + \sum_{j=1}^{n}\sum_{\substack{\delta=1\\ \delta \neq j}}^{n} C_{j\delta}(4\zeta_{io}^{j\delta} - \zeta_{\delta o}^{ji} - \zeta_{jo}^{\delta i})$$

dans (8′)

$$\sum_{\substack{\gamma=n+1\\ \gamma\neq k}}^{m} C_{k\gamma}\left(\varepsilon_{\gamma o}-\frac{1}{2}\zeta_{o\gamma}^{oo}\right)+\sum_{j=1}^{n}\sum_{\substack{\delta=1\\ \delta\neq j}}^{n} C_{j\delta}(4\,\zeta_{ko}^{j\delta}-\zeta_{\delta o}^{jk}-\zeta_{jo}^{\delta k})$$

dans (9′)

$$\sum_{\substack{\gamma=1\\ \gamma\neq i}}^{n} C_{i\gamma}\varepsilon_{\gamma k}+\sum_{\substack{\delta=n+1\\ \delta\neq k}}^{m} C_{k\delta}\varepsilon_{i\delta}+\sum_{j=1}^{n}\sum_{\substack{\delta=1\\ \delta\neq j}}^{n} C_{j\delta}(4\zeta_{ik}^{j\delta}-\zeta_{\delta k}^{ji}-\zeta_{kj}^{\delta i})$$

dans (10′)

D'une part les équations (8′), (9′) et (10′) montrent que les quantités

$$\varepsilon_{\gamma o}+\frac{1}{2}\eta\zeta_{o\gamma}^{oo}(1\leqslant\gamma\leqslant n,\ \eta=+1)$$

ou $(n+1\leqslant\gamma\leqslant m,\ \eta=-1)$

et $\varepsilon_{\gamma k}$ $(1\leqslant\gamma\leqslant n,\ n+1\leqslant k\leqslant m)$

sont elles-mêmes du premier ordre, d'autre part, on peut faire apparaître les identités :

$$C_{j\delta}(4\zeta_{\alpha\beta}^{j\delta}-\zeta_{\delta\beta}^{j\alpha}-\zeta_{j\beta}^{\delta\alpha})+C_{\delta j}(4\zeta_{\alpha\beta}^{j\delta}-\zeta_{j\beta}^{\delta\alpha}-\zeta_{\delta\beta}^{j\alpha})-0$$

car : $C_{j\delta}=-C_{\delta j}$ $(1\leqslant j,\ \delta\leqslant n,\ \gamma\neq\delta)$

et : $4\zeta_{\alpha\beta}^{j\delta}-\zeta_{\delta\beta}^{j\alpha}-\zeta_{j\beta}^{\delta\alpha}=4\zeta_{\alpha\beta}^{\delta j}-\zeta_{j\beta}^{\delta\alpha}-\zeta_{\delta\beta}^{j\alpha}$.

Comme dans le cas à couches complètes, les équations ne contiennent que les coefficients qui correspondent à des corrections entraînant des variations du premier ordre de l'énergie.

Il reste $mn+2n$ coefficients à déterminer. Les équations non homogènes linéaires (8′), (9′) et (10′) sont au nombre de $mn+2n$ et permettent de les déterminer.

III. — L'interaction de configuration comme méthode de résolution des équations de perturbation.

On peut chercher à calculer les corrections en résolvant les équations (8′), (9′) et (10′). Mais comme dans le cas d'un état à couches complètes on peut transformer ces équations afin de se ramener à un problème d'interaction de configuration.

En utilisant l'Hamiltonien total du système, les équations (8), (9) et (10) peuvent se récrire comme suit (cf. référence [4]) :

$$\varepsilon_{io}{}^{s}+\frac{1}{2}\zeta_{oi}^{oo^{s}}=\int{}^{2}\Psi_{o}{}^{s}H\,{}^{2}\Psi_{1}{}^{si,o}\,d\tau=0 \qquad (8'')$$

$$\varepsilon_{ko}{}^{s}-\frac{1}{2}\zeta_{ok}^{oo^{s}}=\int{}^{2}\Psi_{o}{}^{s}H\,{}^{2}\Psi_{1}{}^{so,k}\,d\tau=0 \qquad (9'')$$

$$\varepsilon_{ik}{}^{s}=2^{-\frac{1}{2}}\int{}^{2}\Psi_{o}{}^{s}H\,{}^{2}\Psi_{1}{}^{si,k}\,d\tau=0. \qquad (10'')$$

Dans ces équations on a respectivement :

$${}^{2}\Psi_{1}{}^{si,o}=|\Phi^{s}{}_{1}\bar{\Phi}_{1}{}^{s}\cdots\bar{\Phi}_{i}{}^{s}\Phi_{o}{}^{s}\cdots\Phi_{n}{}^{s}\bar{\Phi}_{n}{}^{s}\Phi_{o}{}^{s}|$$

$${}^{2}\Psi_{1}{}^{so,k}=|\Phi_{1}{}^{s}\bar{\Phi}_{1}{}^{s}\cdots\Phi_{i}{}^{s}\Phi_{i}{}^{s}\cdots\Phi_{n}{}^{s}\Phi_{n}{}^{s}\Phi_{k}{}^{s}|$$

$${}^{2}\Psi_{1}{}^{si,k}=2^{-\frac{1}{2}}\left\{|\Phi_{1}{}^{s}\bar{\Phi}_{1}{}^{s}\cdots\Phi_{i}{}^{s}\bar{\Phi}_{k}{}^{s}\cdots\Phi_{o}{}^{s}|-|\Phi_{1}{}^{s}\bar{\Phi}_{1}{}^{s}\cdots\bar{\Phi}_{i}{}^{s}\Phi_{k}{}^{s}\cdots\Phi_{o}{}^{s}|\right\}$$

En utilisant les développements (7) pour les orbitales $\Phi_{\alpha}{}^{s}$ ces fonctions, ainsi que ${}^{2}\Psi_{o}{}^{s}$ peuvent être exprimées suivant les configurations construites sur les Φ_{α}. On a ainsi :

$${}^{2}\Psi_{o}{}^{s}={}^{2}\Psi_{o}+\sqrt{2}\sum_{p,q}C_{pq}{}^{2}\Psi_{1}{}^{p,q}+\sum_{p}C_{po}{}^{2}\Psi_{1}{}^{p,o}+\sum_{q}C_{oq}{}^{2}\Psi_{1}{}^{o,q}+\cdots\quad(1\leqslant p\leqslant n,\ n+1\leqslant q)$$

$${}^{2}\Psi_{1}{}^{si,o}={}^{2}\Psi_{1}{}^{i,o}-C_{io}{}^{2}\Psi_{o}+\Lambda_{1}{}^{i,o}+\cdots$$

$${}^{2}\Psi_{1}{}^{so,k}={}^{2}\Psi_{1}{}^{o,k}-C_{ok}{}^{2}\Psi_{o}+\Lambda_{2}{}^{o,k}+\cdots$$

$${}^{2}\Psi_{1}{}^{si,k}={}^{2}\Psi_{1}{}^{i,k}-\sqrt{2}\,C_{ik}\Psi_{o}+\Lambda_{3}{}^{i,k}+\cdots$$

Les fonctions $\Lambda_{1}{}^{i,o}$, $\Lambda_{2}{}^{o,k}$, $\Lambda_{3}{}^{i,k}$ sont des combinaisons linéaires de certaines configurations excitées, dont les coefficients sont du premier ordre en fonction des coefficients $C_{\alpha\beta}$. Aucune de ces configurations n'a la propriété d'avoir un élément de matrice nul avec l'état fondamental lorsque les orbitales sont self-consistentes, les seules configurations ayant cette propriété étant celles intervenant dans les équations (8″), (9″) et (10″). On peut ainsi donner à ces équations, la forme :

$$\int\left({}^{2}\Psi_{o}+\sqrt{2}\sum_{p,q}C_{pq}{}^{2}\Psi_{1}{}^{p,q}+\sum_{p}C_{po}{}^{2}\Psi_{1}{}^{p,o}+\sum_{q}C_{oq}{}^{2}\Psi_{1}{}^{o,q}\right)H({}^{2}\Psi_{1}{}^{i,o}-C_{io}{}^{2}\Psi_{o})\,d\tau+\int{}^{2}\Psi_{o}H\Lambda_{1}{}^{i,o}\,d\tau+\cdots=0 \quad (8''')$$

$$\int\left({}^{2}\Psi_{o}+\sqrt{2}\sum_{p,q}C_{pq}{}^{2}\Psi_{1}{}^{p,q}+\sum_{p}C_{po}{}^{2}\Psi_{1}{}^{p,o}+\sum_{q}C_{oq}{}^{2}\Psi_{1}{}^{o,q}\right)H({}^{2}\Psi_{1}{}^{o,k}-C_{ok}{}^{2}\Psi_{o})\,d\tau+\int{}^{2}\Psi_{o}H\Lambda_{2}{}^{o,k}\,d\tau+\cdots=0 \quad (9''')$$

$$\int\left({}^{2}\Psi_{o}+\sqrt{2}\sum_{p,q}C_{pq}{}^{2}\Psi_{1}{}^{p,q}+\sum_{p}C_{po}{}^{2}\Psi_{1}{}^{p,o}+\sum_{q}C_{oq}{}^{2}\Psi_{1}{}^{o,q}\right)H({}^{2}\Psi_{1}{}^{i,k}-\sqrt{2}\,C_{ik}{}^{2}\Psi_{o})\,d\tau+\int{}^{2}\Psi_{o}H\Lambda_{3}{}^{i,k}\,d\tau+\cdots=0 \quad (10''')$$

Ici encore on considérera comme valable l'approximation consistant à négliger des termes du premier ordre, mais qui résultent d'une interaction de

l'état fondamental avec des configurations que même l'utilisation d'orbitales self-consistentes ne peut annuler.

Ainsi amputées, les équations (8″), (9″) et (10″) expriment que dans la suite de fonctions $^2\Psi_o, \ldots$ $^2\Psi_1{}^{i,o}, \ldots {}^2\Psi_1{}^{o,k}, \ldots {}^2\Psi_1{}^{i,k}, \ldots$ c'est une fonction de la forme :

$$^2\Psi_o + \sqrt{2}\sum_p C_{pq}{}^2\Psi_1{}^{p,q} + \sum_p C_{po}{}^2\Psi_1{}^{p,o} + \sum_q C_{oq}{}^2\Psi_1{}^{o,q}$$

qui est la solution approchée correspondant au niveau le plus bas dans ce problème d'interaction de configuration. En effet, en raison de la faible interaction entre le premier terme de cette suite et les autres, c'est une fonction de ce type qu'on doit chercher à calculer. Une condition nécessaire et suffisante pour déterminer les coefficients inconnus consiste à écrire que cette fonction a des éléments de matrice nuls avec une suite de fonctions également formées à partir de la suite initiale et toutes orthogonales à la fonction cherchée. C'est ce qu'exprime précisément les équations (10‴), (11‴) et (12‴) amputées des termes $\int {}^2\Psi_o H \Lambda_r d\tau$ $(r = 1, 2, 3)$.

Si on résout ce même problème par la méthode des variations, par suite des hypothèses faites le coefficient de la fonction $^2\Psi_o$ est voisin de l'unité dans la solution de plus basse énergie et les autres coefficients peuvent être utilisés pour calculer les corrections à apporter aux orbitales.

IV. — Calcul des orbitales moléculaires self-consistentes.

Les orbitales ainsi obtenues ne sont orthonormées qu'au premier ordre et ne coïncident pas en général à l'approximation désirée avec les orbitales self-consistentes. Elles peuvent être complétées afin de former une suite équivalente à la suite de départ. Il faut ensuite les transformer, avant de procéder à une nouvelle itération, en un système rigoureusement orthonormé, ce qui peut se faire en utilisant la transformation de Löwdin. Après un certain nombre de telles itérations, il n'est plus possible de calculer des corrections, les seconds membres des équations de perturbation devenant nuls.

Un exemple de réorganisation des orbitales avant une nouvelle itération sera donnée dans le paragraphe suivant.

V. — Le cas L.C.A.O. M.O semi-empirique.

La méthode L.C.A.O. M.O. semi-empirique de Pariser et Parr (8), conçue pour les hydrocarbures conjugués à couches complètes, a été étendue par Pople et Brickstock (3) et Longuet-Higgins et Pople (4) au cas des hydrocarbures radicalaires alternants, ainsi qu'à leurs anions et cations. Le résultat que nous nous proposons d'établir ici est le suivant : les orbitales moléculaires L.C.A.O. semi-empiriques self-consistentes des hydrocarbures conjugués radicalaires alternants possèdent la propriété d'être liées par paires liante-anti-liante, l'orbitale simplement occupée n'admettant de coefficients non nuls que sur l'une des deux suites d'atomes du système alternant. C'est là un résultat classique pour les orbitales de Hückel d'un tel système (1), qui est également vérifié par des orbitales approximativement self-consistentes (4) et qui est important pour l'interprétation des spectres électroniques de ces molécules (4).

Nous énumérerons d'abord un certain nombre de relations qui sont vérifiées pour tout système d'orbitales moléculaires présentant cette propriété, et dont la plupart sont données dans la référence [4].

La molécule comprend $2n + 1$ atomes de carbones, il y a donc $2n + 1$ orbitales moléculaires, n liantes, n anti-liantes, et une orbitale non-liante, l'orbitale zéro. Les atomes sont divisés en deux suites qu'on peut appeler étoilés, et non étoilés, suivant le procédé de Coulson et Rushbrooke (9). Un système d'orbitales moléculaires possédant la propriété mentionnée ci-dessus peut être écrit :

$$\Phi_i = \sum_a{}^* d_{ai}\chi_a + \sum_a d_{ai}\chi_a$$

$$\Phi_o = \sum_a{}^* d_{ao}\chi_a$$

$$\Phi_{i'} = \sum_a{}^* d_{ai}\chi_a - \sum_a d_{ai}\chi_a$$

Les sommations se font respectivement sur l'une et l'autre suites d'atomes. Les deux orbitales Φ_i et $\Phi_{i'}$ qui se correspondent peuvent être dites images, ou transformées l'une de l'autre par l'opération $i \to i'$. Dans ces conditions :

1) $$\beta_{aa} = \alpha_a = \int \chi_a \left\{ H^c + \sum_j (2J_j - K_j) + \frac{1}{2}(2J_o - K_o) \right\} \chi_a \, d\tau$$

$$= W_{2p} + \frac{1}{2}(aa|aa) + \text{Intégrales de pénétration.}$$

$$\beta_{ab} = \int \chi_a \left\{ H^c + \sum_j (2J_j - K_j) + \frac{1}{2}(2J_o - K_o) \right\} \chi_b \, d\tau = \beta^c{}_{ab} - \frac{1}{2} p_{ab}(aa|bb).$$

Les éléments de matrice de l'opérateur S.C.F. des orbitales doublement occupées dans le système

des orbitales atomiques sont donnés par les mêmes formules que dans le cas à couches complètes. Les α_a seront considérés comme égaux, soit que l'on néglige les intégrales de pénétration, soit que l'on considère comme constante leur contribution. Les β_{ab} sont nuls pour deux atomes d'une même suite β_{ab}^c et P_{ab} étant nuls dans ce cas (on ne garde β_{ab}^c que pour les atomes voisins).

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = -\varepsilon_{\alpha'\beta'}$$

En effet :

$$\varepsilon_{\alpha\beta} + \varepsilon_{\alpha'\beta'} = \sum_{a,\, b} (d_{\alpha a} d_{\beta b} + d_{\alpha' a} d_{\beta' b}) \beta_{ab}.$$

En raison de l'égalité des α_a, de l'orthogonalité des orbitales moléculaires, et de l'annulation de certains β_{ab} ceci se réduit à :

$$\varepsilon_{\alpha\beta} + \varepsilon_{\alpha'\beta'} = \sum_{a \neq b}{}' (d_{\alpha a} d_{\beta b} + d_{\alpha' a} d_{\beta' b}) \beta_{ab}$$

expression dans laquelle la sommation ne s'effectue que pour les paires d'atomes appartenant respectivement à l'une et l'autre suite. La quantité $(d_{\alpha a}\, d_{\beta b} + d_{\alpha' a}\, d_{\beta' b})$ est toujours nulle car :

si

$$d_{\alpha' a} = d_{\alpha a}, \qquad d_{\beta' b} = -d_{\beta b}$$

et si

$$d_{\alpha' a} = -d_{\alpha a}, \qquad d_{\beta' b} = d_{\beta b}$$

En prenant pour α et β diverses valeurs et en notant que si, par exemple, $\alpha = k'$, alors $\alpha' = k$ on a les relations :

$$\varepsilon_{ik} = -\varepsilon_{i'k'} \qquad \varepsilon_{oi} = -\varepsilon_{oi'}$$
$$\varepsilon_{ik'} = -\varepsilon_{ki'} \qquad \varepsilon_{ii'} = -\varepsilon_{i'i} = -\varepsilon_{ii'} = 0$$

3) $$\zeta_{\gamma\delta}^{\alpha\beta} = \int \Phi_\alpha(1)\Phi_\beta(1)(e^2/r_{12})\,\Phi_\gamma(2)\Phi_\delta(2)\, d\tau_{12} = \zeta_{\gamma\delta}^{\alpha'\beta'} = \zeta_{\gamma'\delta'}^{\alpha\beta} = \zeta_{\gamma'\delta'}^{\alpha'\beta'}.$$

En particulier :

$$\zeta_{ok}^{oo} = \zeta_{o'k'}^{oo} = \zeta_{ok'}^{oo}$$

puisque : $$\Phi_{o'} = \Phi_o$$

En raison de ces diverses relations on a :

$$\varepsilon_{io} + \frac{1}{2}\zeta_{oi}^{oo} = -\left(\varepsilon_{i'o} - \frac{1}{2}\zeta_{oi'}^{oo}\right)$$
$$\varepsilon_{ik'} = -\varepsilon_{ki'}$$
$$\varepsilon_{ii'} = 0.$$

Cherchons d'abord à quelles conditions, partant d'un système d'orbitales approchées Φ_α comme celui donné ci-dessus, les orbitales améliorées $\Phi_\alpha{}^s$ posséderont la même propriété. Il suffit pour cela que les corrections apportées à $\Phi_{\alpha'}{}^s$, soient les transformées par l'opération $\alpha \to \alpha'$ de celles apportées à $\Phi_\alpha{}^s$. Si on écrit ces deux orbitales :

$$\Phi_\alpha{}^s = \Phi_\alpha + \sum_{\beta \neq \alpha} C_{\alpha\beta}\Phi_\beta$$
$$\Phi_{\alpha'}{}^s = \Phi_{\alpha'} + \sum_{\beta \neq \alpha'} C_{\alpha'\beta}\Phi_\beta$$

on voit que cela revient à la condition :

$$C_{\alpha\beta} = C_{\alpha'\beta'}$$

En donnant à α et β diverses valeurs, on obtient ainsi

$$\begin{array}{lll} \alpha = k & \beta = l' & C_{kl'} = C_{k'l} = -C_{lk'} \\ \alpha = k & \beta = k' & C_{kk'} = C_{k'k} = -C_{kk'} = 0 \\ \alpha = k & \beta = 0 & C_{ko} = C_{k'o'} = C_{k'o} = -C_{ok'}. \end{array} \qquad (14)$$

Quels que soient les coefficients $C_{\alpha\beta}$ pourvu qu'ils vérifient les équations (14) les quantités construites sur les orbitales $\Phi_\alpha{}^s$ doivent présenter au premier ordre les mêmes propriétés que celles construites sur les Φ_α.

En conséquence on doit avoir :

$$\varepsilon_{io}{}^s + \frac{1}{2}\zeta_{oi}^{oo\,s} = -\left(\varepsilon_{i'o}{}^s - \frac{1}{2}\zeta_{oi'}^{oo\,s}\right)$$
$$\varepsilon_{ik'}{}^s = \varepsilon_{ki'}{}^s$$
$$\varepsilon_{ii'}{}^s = 0.$$

La signification de ce résultat est la suivante : les relations (14) permettent de satisfaire partiellement au système d'équations linéaires non-homogènes (8') (9') et (10'). Il reste $\dfrac{n(n-1)}{2} + n$ coefficients indépendants qui peuvent être déterminés en résolvant $\dfrac{n(n-1)}{2} + n$ équations indépendantes choisies dans le système.

Il reste à voir comment on peut réorganiser les orbitales moléculaires en un système rigoureusement orthonormé pour faire une nouvelle itération si nécessaire. Quelles que soient les orbitales, il est facile de voir que l'on a les relations :

$$S_{\alpha\beta} = \int \Phi_\alpha{}^s\Phi_\beta{}^s\, d\tau = \int \Phi_{\alpha'}{}^s\Phi_{\beta'}{}^s\, d\tau = S_{\alpha'\beta'} \qquad (15)$$

On peut d'abord normaliser rigoureusement les orbitales sans modifier la correspondance $\alpha \to \alpha'$. Appliquons ensuite aux orbitales normalisées le procédé d'orthogonalisation de Löwdin [10] ce qui donne pour $\Phi_\alpha{}^s$ et $\Phi_{\alpha'}{}^s$ respectivement

$$\overline{\Phi}_\alpha{}^s = \Phi_\alpha{}^s - \frac{1}{2}\sum_\beta S_{\beta\alpha}\Phi_\beta{}^s + \frac{3}{8}\sum_{\beta,\,\gamma} S_{\beta\gamma}S_{\gamma\alpha}\Phi_\beta{}^s - \cdots$$
$$\overline{\Phi}_{\alpha'}{}^s = \Phi_{\alpha'}{}^s - \frac{1}{2}\sum_\beta S_{\beta\alpha'}\Phi_\beta{}^s + \frac{3}{8}\sum_{\beta,\,\gamma} S_{\beta\gamma}S_{\gamma\alpha'}\Phi_\beta{}^s - \cdots$$

Les corrections faites à $\Phi_{\alpha'}^{s}$ sont par suite de (15) les transformées des corrections faites à Φ_{α}^{s}. Les nouvelles orbitales sont encore transformées l'une en l'autre par l'opération $\alpha \to \alpha'$.

Les modifications ainsi introduites sont de l'ordre des $S_{\alpha\beta}$, donc du second ordre en $C_{\alpha\beta}$.

VI. — Conclusions.

Comme dans le cas à couches complètes, on peut lorsqu'il y a une couche incomplète :

1) améliorer une suite d'orbitales moléculaires approchées;

2) réorganiser ces orbitales afin de procéder à une nouvelle itération. C'est cette possibilité de réorganisation qui permet de préférer les équations exprimant une interaction de configuration aux équations plus complètes : s'il y a convergence on est assuré d'obtenir en fin de compte les orbitales self-consistentes, et ce en utilisant un formalisme plus simple.

Les orbitales moléculaires de départ dans le cas L.C.A.O. M.O. semi-empirique peuvent être soit celles de Hückel, soit celles qui satisfont à l'équation :

$$\left\{ H^{c} + \sum_{j} (2J'_{j} - K'_{j}) + \frac{1}{2} (2J'_{o} - K'_{o}) \right\} \Phi'_{i} = \varepsilon'_{i} \Phi'_{i}.$$

Ces dernières orbitales possèdent elles aussi la propriété $i \to i'$, comme l'ont montré Longuet-Higgins et Pople (4). Des calculs faits sur un certain nombre d'hydrocarbures radicalaires et qui feront l'objet d'une publication ultérieure montrent que la convergence est satisfaisante, que l'on parte de l'une ou l'autre de ces deux suites d'orbitales.



L'auteur remercie M. R. Daudel qui a bien voulu relire le manuscrit, ainsi que M. C. Moser pour d'intéressantes discussions.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H.C. Longuet-Higgins. — *J. chem. Phys.*, 1950, **18**, 265.

(2) G. Berthier. — *C.R. Ac. Sc.*, 1954, **238**, 91; *J. Chim. phys.*, 1954, **51**, 363.

(3) J.A. Pople et R.K. Nesbet. — *J. chem. Phys.*, 1954, **22**, 571.

A. Brickstock et J.A. Pople. — *Trans. Far. Soc.*, 1954, **50**, 901.

(4) H.C. Longuet-Higgins et J.A. Pople. — *Proc. Phys. Soc.*, 1949, **A 68**, 591.

(5) R. Lefebvre et C.M. Moser. — *J. Chim. phys.*, 1956, **53**, 393.

(6) par exemple J.E. Lennard-Jones. — *Proc. Roy. Soc.*, 1949, **A 198**, 1.

(7) C.C.J. Roothaan, — *Rev. Modern. Phys.*, 1951, **23**, 69.

(8) R. Pariser et R.G. Parr. — *J. chem. Phys.*, 1953, **21**, 466, 767.

(9) C.A. Coulson et G.S. Rushbrooke. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1940, **36**, 193.

(10) P.O. Löwdin. — *J. chem. Phys.*, 1950, **18**, 365.

N° 7. — SUR LES DIFFÉRENTS TYPES DE LIAISON LORS DE L'ADSORPTION CHIMIQUE SUR DES SEMI-CONDUCTEURS

par T. WOLKENSTEIN

[*Institut de Chimie Physique de L'Académie des Sciences de l'U. R. S. S.*]

(*Manuscrit reçu le* 27.12.56.)

SOMMAIRE

L'auteur étudie les différents types de liaison possibles lors de l'adsorption chimique d'un atome A sur un cristal ionique du type MR et montre le rôle des électrons et des trous qui sont amenés ou non à participer aux liaisons.

Introduction.

L'adsorption chimique à laquelle nous avons habituellement affaire en catalyse se différencie de l'adsorption dite physique par la nature des forces qui maintiennent la molécule adsorbée sur la surface de l'adsorbant.

Si les forces d'adsorption sont les forces de Van der Waals, des forces de polarisation électrostatique ou des forces d'image électrique, nous parlons alors d'adsorption « physique ». Mais si les forces qui déterminent l'adsorption sont de nature chimique (forces d'échange), nous avons alors affaire à une « adsorption chimique ».

L'étude théorique des adsorptions physique et chimique demande des approches essentiellement différentes.

Lors de l'adsorption physique, l'action de l'adsorbant sur l'adsorbé peut être envisagée comme une faible perturbation et le problème peut être résolu dans le cadre de la théorie des perturbations. Lors de l'adsorption chimique, la molécule adsorbée et le réseau de d'adsorbant forment un système quantique unique et doivent être envisagés comme un tout. En ce cas, l'adsorption est une combinaison chimique de la molécule avec le cristal.

Nous examinerons ici le cas le plus simple d'adsorption chimique : l'adsorption d'un atome A électropositif monovalent (c'est-à-dire d'un atome ayant un électron en sus des couches électroniques complètes) sur un cristal ionique du type MR (où M est le symbole du métal, R le symbole du métalloïde) formé des ions M^+ et R^-.

Ces résultats peuvent être appliqués à n'importe quel réseau binaire, dans lequel les liaison ioniques sont mélangées à un degré quelconque avec des liaisons de type homéopolaire. La plupart des semi-conducteurs qui sont des catalyseurs (oxydes, sulfures) ont des réseaux de ce type.

De plus, toutes les considérations qui vont suivre peuvent pleinement être appliquées au cas d'un atome électro-négatif monovalent, c'est-à-dire d'un atome caractérisé non pas par un excédent, mais par le manque d'un électron dans la couche électronique complète (cependant, dans ce cas partout dans ce qui suit les mots « électron » et « trou » devront être interchangés), et de même aussi par n'importe quel radical ayant une valence libre.

De tels atomes ou radicaux libres peuvent apparaître sur la surface lors de l'adsorption d'une molécule saturée comme résultat de la dissociation d'une telle molécule au moment de l'adsorption. Le mémoire qui suit celui-ci est consacré à l'adsorption de molécules saturées.

Il a été montré dans les travaux antérieurs [1,5], que sont possibles trois types de liaison de l'atome A avec le réseau MR ; nous les appellerons : liaison homéopolaire » faible », liaison homéopolaire » forte » et liaison ionique.

Examinons chacun de ces types de liaison.

Liaison homéopolaire « faible ».

Nous allons d'abord ignorer les gaz électrons et trous, toujours présents dans le cristal avec des concentrations variables (cette condition sera plus loin abandonnée) et nous allons étudier les ions M^+ et R^- du réseau comme des charges concentrées en des points. Dans une telle approximation il s'agit d'un problème d'un électron. Le seul électron est l'électron de valence de l'atome A. Quand l'atome A se trouve assez éloigné de la surface du cristal, son électron de valence n'appartient qu'à lui. Mais si l'atome A s'approche de la surface, son

électron n'appartient plus seulement à lui, mais strictement parlant, au système entier (voir fig. 1).

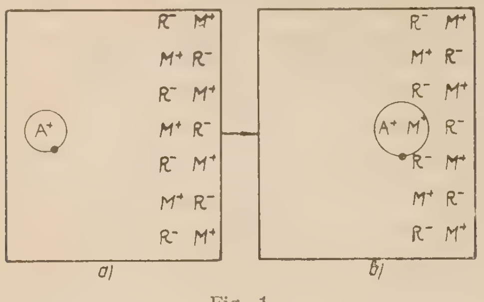


Fig. 1.

Le calcul montre (¹) que si l'atome A est déposé sur l'ion positif M^+ du réseau (fig. 1*b*), l'électron de valence de l'atome A se trouve plus ou moins entraîné vers le réseau. Autrement dit, le nuage électronique entourant le squelette de l'atome A et ayant dans le cas d'un atome isolé une symétrie sphérique, se trouve maintenant déformé et, jusqu'à un certain degré, entraîné vers le réseau.

Pour notre électron la fonction d'onde s'établit comme une combinaison linéaire des fonctions d'onde de l'atome A et de tous les atomes M du réseau. On peut montrer qu'une telle fonction d'onde a un caractère amorti. Elle décroît à l'intérieur du réseau à mesure qu'on s'éloigne de cet ion M^+ qui est le centre de l'absorption.

L'entraînement du nuage électronique dans le réseau détermine la liaison entre l'atome adsorbé A et le cristal. On peut montrer (¹) que plus fort est cet entraînement (qui dépend de la nature de l'atome et de la nature du réseau), et plus forte est la liaison. Il résulte, entre autre, de cet entraînement que l'atome A se trouvant à l'état adsorbé acquiert un moment dipolaire. Remarquons que la valeur de ce moment dipolaire, d'origine purement mécanique quantique, peut, comme on peut le montrer, dépasser de plusieurs ordres de grandeur la valeur du moment dipolaire induit lors d'une adsorption physique.

Par conséquent, la liaison de l'atome A avec le réseau se fait aux dépens de l'électron de valence de l'atome A. Nous obtenons une liaison du même type que dans l'ion moléculaire H_2^+. C'est une liaison à un électron. Remarquons que l'électron de valence de l'atome A reste dans ce cas non couplé, c'est-à-dire que l'atome A adsorbé conserve une valence non saturée.

Nous appellerons une liaison de ce type liaison homéopolaire « faible ». L'atome A adsorbé se trouvant dans un état de liaison homéopolaire « faible » avec la surface constitue un défaut de structure qui perturbe la structure rigoureusement périodique de la surface. Par rapport aux électrons et aux trous libres du réseau cristallin ce défaut de structure joue un rôle double. D'une façon générale il constitue un centre de localisation pour un électron libre, et en même temps un centre de localisation pour un trou.

La localisation de l'électron ou la localisation du trou par l'atome A adsorbé, se trouvant en état de liaison homéopolaire « faible » avec le cristal, modifie, comme nous le verrons plus loin, le caractère de la liaison de l'atome avec le cristal. Comme suite de la localisation de l'électron, la liaison homéopolaire « faible » devient une liaison homéopolaire « forte », et par localisation du trou elle devient une liaison ionique.

Liaison homéopolaire « forte ».

Examinons le problème du comportement d'un électron libre dans le réseau dont la surface a adsorbé l'atome A, qui se trouve en état de liaison homéopolaire « faible ». Nous aurons dans ce cas un problème de deux électrons : l'électron de valence de l'atome A réalisant la liaison, puis l'électron libre du réseau.

On peut montrer (²) qu'un tel atome adsorbé constitue un « piège » pour un électron libre qui se déplace dans la bande de conduction. Dans le

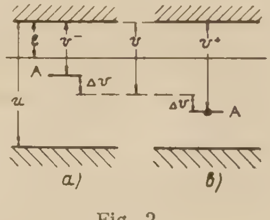


Fig. 2.

spectre énergétique du cristal un tel atome est représenté par un niveau local accepteur, comme le montre la fig. 2*a*; v^- est ici l'énergie d'affinité de l'atome A adsorbé pour l'électron libre dans le réseau.

La chute de l'électron libre de la bande de conduction sur le niveau local A indique la localisation de cet électron près de l'atome A adsorbé. On peut montrer que le degré de localisation est d'autant plus grand que le niveau local est plus profondément situé (c'est-à-dire que la valeur de v^- sur la figure 2*a* est plus grande).

La position du niveau A (c'est-à-dire la distance v^- sur la figure 2*a*) est déterminée par la nature du réseau et par la nature de l'atome adsorbé. Toutes autres conditions étant égales elle dépend de la

distance entre l'atome A et la surface du cristal.

Avec l'éloignement de l'atome A de la surface, le niveau local accepteur sur la figure 2*a* est, comme on peut montrer, attiré vers la zone de conduction (v^- diminue) et l'électron du réseau situé à ce niveau se délocalise graduellement, c'est-à-dire que sa fonction d'onde devient de plus en plus allongée. Dans l'état final, quand l'atome A est éloigné de la surface à l'infini, le niveau local se trouve entraîné dans la zone. L'électron situé sur ce niveau est ainsi complètement délocalisé et est rendu à la famille des électrons libres.

Notons que l'électron libre dans le réseau peut être considéré comme une valence libre positive se déplaçant dans le cristal. En effet, la présence d'un électron libre dans le réseau MR signifie qu'un des ions M^+ du réseau est transformé en un atome neutre M. Cet état de neutralité peut se déplacer dans le réseau, en se transmettant d'un ion M^+ à un ion voisin M^+. L'ion M^+ a des couches électroniques complètes, c'est-à-dire la structure d'un gaz rare. L'électron libre dans le réseau représente donc un électron en excès par rapport à l'ion M^+ et remplit par conséquent la fonction d'une valence libre.

Si l'atome A adsorbé, lié à la surface par une liaison « faible » homéopolaire (c'est-à-dire à un électron) s'empare de l'électron libre du réseau, alors cet électron est couplé à l'électron de valence de l'atome A et la liaison à un électron devient une liaison plus forte à deux électrons (voir fig. 3). L'atome A et l'électron du réseau se trouvent liés

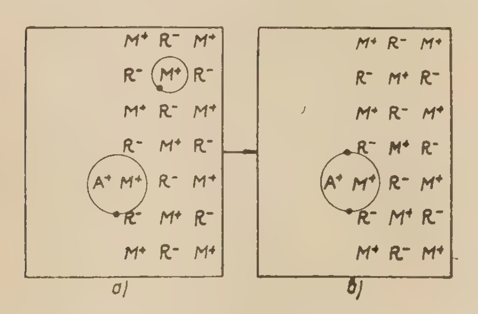


Fig. 3.

par des forces d'échange. Ces forces d'échange sont aussi dans le cas considéré des forces d'adsorption retenant l'atome A sur la surface, et en même temps retenant l'électron du réseau près de l'atome A. Nous obtenons une liaison du même type que dans la molécule H_2. Une telle liaison à deux électrons, à laquelle participe l'électron du réseau emprunté à la famille des électrons libres, sera appelée par nous « liaison homéopolaire forte ». Notons que dans l'état de liaison homéopolaire « forte », la valence de l'atome A est saturée. Elle est saturée par la valence libre de la surface. De plus, l'atome adsorbé (conjointement au centre d'adsorption) est une formation chargée électriquement, ce qui apparaît par exemple sur la figure 3*b*.

Liaison ionique.

Dans la théorie des corps solides les défauts de structure remplissant simultanément les fonctions et d'accepteurs et de donneurs sont bien connus. La formation appelée centre F (électron dans une vacance métalloïdique) peut servir d'exemple.

Comme on sait, un centre F peut s'emparer d'un électron libre se transformant alors en un centre dit F'. Dans ce cas, le centre F prend le rôle d'accepteur et par rapport à l'électron libre du réseau peut être représenté par un niveau local accepteur.

En même temps, le centre F peut rendre son électron à la bande de conduction ou s'emparer du trou libre de la bande de valence. Dans ce cas, il y a dissociation du centre F, conduisant à la décoloration du cristal, et le centre F prend le rôle de donneur et peut être représenté par un niveau local donneur.

L'atome A adsorbé sur la surface d'un cristal ionique et se trouvant dans l'état de liaison homéopolaire « faible » avec la surface est un défaut de structure justement de ce genre ([4]). Ayant une affinité pour l'électron, il a en même temps une affinité pour le trou, c'est-à-dire qu'il peut être représenté par un niveau local tant accepteur que donneur comme on le voit sur la figure 2*b*. L'électron posé sur le niveau local A (fig. 2*b*) n'est pas un électron étranger à l'atome A, c'est-à-dire qu'il n'est pas un électron du réseau cristallin, mais l'électron propre (de valence) de l'atome A. Ici, v^+ est énergie d'ionisation de l'atome A adsorbé et $(u - v^+)$ est l'énergie d'affinité de l'atome A envers le trou libre.

Notons que la présence d'un trou dans le cristal MR indique, en règle générale, la présence d'un atome neutre R parmi les ions R^- du réseau. Un tel état neutre n'est certainement pas localisé, mais est susceptible de se déplacer dans le réseau, se transmettant de l'ion R^- à un ion voisin R^-. De cette façon, le trou représente une absence d'électron chez l'un des ions R^-. Puisque l'ion R^- a des couches électroniques complètes et que la présence du trou indique qu'un électron est sorti de ces couches, le trou dans le réseau peut être considéré comme une valence libre négative.

La localisation du trou près de l'atome A adsorbé se trouvant dans l'état de liaison homéopolaire « faible » avec le réseau, conduit à la rupture de

cette liaison et à la formation d'une liaison de type ionique, comme on le voit sur la figure 4.

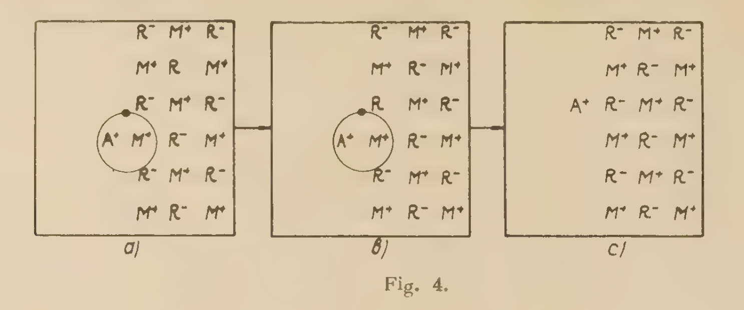


Fig. 4.

Dans le cas d'une liaison ionique, comme dans le cas d'une liaison homéopolaire « forte », la valence de l'atome A est saturée, contrairement à ce qui se passe avec une liaison homéopolaire « faible » où la valence de l'atome A reste non saturée. Cependant, dans le cas d'une liaison ionique, la valence positive de l'atome A est saturée non pas par la valence positive (comme cela a lieu avec la liaison homéopolaire « forte »), mais par la valence négative de la surface. De plus, l'atome adsorbé se trouve chargé positivement (ionisé).

La saturation réciproque de deux valences du même signe (la valence positive de l'atome A plus la valence libre positive de la surface), conduit comme d'habitude, à une liaison homéopolaire. La saturation réciproque de ces valences de signes différents (la valence positive de l'atome A plus la valence libre négative de la surface) conduit à la formation d'une liaison ionique.

Au passage de l'état « faible » à l'état » fort » de la liaison homéopolaire, l'atome A adsorbé joue le rôle d'accepteur, alors qu'au passage de l'état de liaison homéopolaire « faible » à l'état de liaison ionique, ce même atome joue le rôle de donneur.

L'équilibre entre différentes formes d'adsorption chimique.

Nous arrivons ainsi aux différentes formes d'adsorption chimique, qui se distinguent par le caractère de la liaison de l'atome adsorbé avec le réseau de l'adsorbant.

Comme exemple, examinons l'adsorption de l'atome Cl sur le cristal $ZnCl_2$ qu'on peut se représenter comme constitué d'ions Zn^{++} et Cl^{-}. Notons que dans un tel cristal la présence d'un électron libre signifie la présence de l'ion Zn^{+} parmi les ions Zn^{++} du réseau, et la présence d'un trou libre signifie la présence d'un atome neutre Cl parmi les ions Cl^{-}. La figure 5 représente différentes formes d'adsorption chimique de l'atome Cl sur un cristal $ZnCl_2$: liaison homéopolaire « faible » (fig. 5*a*), liaison homéopolaire « forte » (fig. 5*b*), et liaison ionique (fig. 5*c* ou 5*c'*). Dans le cas considéré, la liaison homéopolaire « forte » est réalisée par suite de l'attraction du trou, et la liaison ionique comme suite de l'attraction de l'électron.

Les différentes formes d'adsorption chimique peuvent se transformer les unes dans les autres. Autrement dit, l'atome adsorbé tout en restant à l'état adsorbé peut passer d'un type à un autre type de liaison, ce qui signifie la localisation (ou la délocalisation) d'un électron libre ou d'un trou libre près de l'atome adsorbé.

Examinons le cas de l'équilibre électronique établi ([3,4]). Admettons que pour un nombre total N des atomes adsorbés sur une unité de surface N^0 atomes se trouvent dans un état électriquement neutre, N^- atomes sont liés chacun avec un électron,

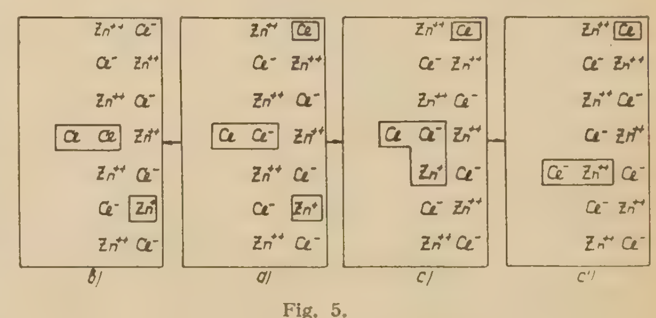


Fig. 5.

et N^+ atomes sont liés chacun avec un trou. Il est évident que

$$N^0 + N^- + N^+ = N$$

Posons encore :

$$\eta^0 = \frac{N^0}{N}, \qquad \eta^- = \frac{N^-}{N}, \qquad \eta^+ = \frac{N^+}{N}.$$

Ces valeurs caractérisent les proportions relatives des différentes formes d'adsorption, autrement dit,

les probabilités que l'atome adsorbé se trouve dans tel ou tel autre état (caractérisé par le type de liaison avec la surface).

En partant des formules de la statistique de FERMI nous obtenons pour ces probabilités les expressions suivantes :

$$\left.\begin{aligned}
\eta^0 &= \frac{1}{1 + 2e^{-\frac{\Delta v}{\varkappa T}} \operatorname{Ch}\left(\frac{v-\varepsilon}{\varkappa T}\right)} \\
\eta^- &= \frac{e^{\frac{v-\varepsilon}{\varkappa T} - \frac{\Delta v}{\varkappa T}}}{1 + 2e^{-\frac{\Delta v}{\varkappa T}} \operatorname{Ch}\left(\frac{v-\varepsilon}{\varkappa T}\right)} \\
\eta^+ &= \frac{e^{\frac{\varepsilon-v}{\varkappa T} - \frac{\Delta v}{\varkappa T}}}{1 + 2e^{-\frac{\Delta v}{\varkappa T}} \operatorname{Ch}\left(\frac{v-\varepsilon}{\varkappa T}\right)}
\end{aligned}\right\}$$

Ici ε est le niveau du potentiel chimique compté depuis le fond de la bande de conduction : le sens des notations v et Δv est clair d'après la figure 2.

Nous voyons que les proportions relatives des différentes formes d'adsorption correspondant à l'équilibre sont déterminés (toutes autres conditions étant égales) par la position du niveau du potentiel

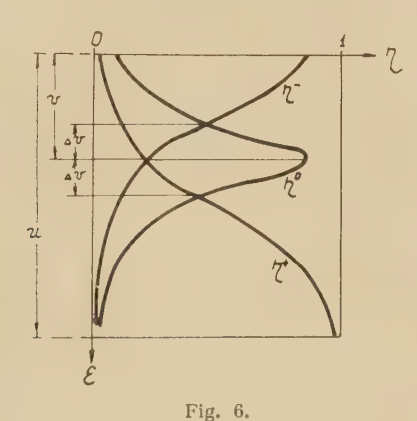


Fig. 6.

chimique ε. La variation de η^0, η^-, η^+ avec ε est représenté sur la figure 6. Lors du déplacement du niveau ε de haut en bas (de la bande de conduction vers la bande de valence) η^- diminue d'une manière continue, η^+ augmente de même, et η^0 passe par un maximum.

La position du niveau du potentiel chimique dépend du N, nombre total d'atomes adsorbés sur une unité de surface. De cette façon, les teneurs relatives des différentes formes d'adsorption dépendent du degré de recouvrement de la surface. Autrement dit, la probabilité pour qu'un atome donné se trouve dans un état caractérisé par un type donné de liaison dépend du nombre total des atomes adsorbés sur la surface. Ainsi, chaque atome adsorbé semble ressentir la présence des autres atomes, bien qu'une action réciproque directe entre eux soit absente (nous n'en avons pas tenu compte).

La position du niveau du potentiel chimique dépend aussi de la nature et la concentration des impuretés à l'intérieur du cristal. Avec l'augmentation de la teneur en centres d'impuretés accepteurs, le niveau ε est déplacé vers le bas; les centres d'impuretés donneurs agissent en sens opposé. Ainsi, la teneur relative en différentes formes d'adsorption dépend de la nature et de la quantité des atomes étrangers introduits à l'intérieur du cristal. De cette façon les propriétés du volume se reflètent sur les propriétés de la surface.

Notons que dans la « Randschichttheorie der Adsorption » [j'ai en vue les travaux d'AIGRAIN et DUGAS (6), WEIZ (6), GERMAIN (8), ENGEL et HAUFFE (9)] on prend en considération seulement la forme ionique de l'adsorption, tandis que les autres formes possibles sont tout à fait ignorées. Par cela même, est exclue la possibilité d'un changement de caractère de la liaison de l'atome adsorbé avec la surface pendant que l'atome reste dans l'état adsorbé.

Charge de la surface. Réactivité des atomes adsorbés.

De la teneur relative des différentes formes d'adsorption dépend la charge de la surface, c'est-à-dire la valeur et le signe de la charge électrique globale concentrée sur la surface.

Cette charge électrique globale est égale

$$e(\eta^+ - \eta^-)\,N,$$

où e est valeur absolue de la charge de l'électron. (Suivant la » Randschichttheorie » cette charge est égale $\pm e$N.)

Lors du déplacement du niveau ε de haut en bas sur la figure 6, la valeur algébrique de cette charge globale croît continuellement. Si $\varepsilon < v$, la surface est chargée négativement, si $\varepsilon > v$ elle est chargée positivement; lorsque $\varepsilon = v$ elle reste électriquement neutre, malgré la présence d'atomes adsorbés.

L'atome adsorbé possède, naturellement, une réactivité différente, selon le caractère de sa liaison avec la surface (5). En effet, pour une liaison homéopolaire « forte » et une liaison ionique l'atome adsorbé se trouve sur la surface sous une forme à valences saturées (fig. 7b, c). Pour une liaison homéo-

polaire « faible » il est un radical libre de surface (fig. 7*a*).

En première approximation on peut estimer que parmi les atomes adsorbés, seuls sont capables de

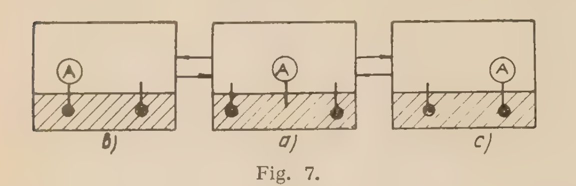


Fig. 7.

réagir ceux qui se trouvent dans ce dernier état. La grandeur η^0 peut alors être considérée comme caractéristique de la réactivité de l'atome adsorbé.

Les facteurs qui déplacent le niveau du potentiel chimique dans le cristal changent par cela même la capacité de réaction η^0 des atomes adsorbés et modifient ainsi l'activité catalytique de la surface. Nous voyons que la capacité de réaction dépend du degré de recouvrement de la surface et aussi de la nature et de la quantité des atomes étrangers dans le volume du cristal. C'est là ainsi qu'on découvre l'action de promotion et d'empoisonnement des impuretés.

Notons que ce mécanisme n'est pas comparable avec la « Randschichttheorie » selon laquelle tous les atomes adsorbés se trouvent toujours dans un seul et même état, et dans laquelle la notion même de « réactivité » (sous l'aspect qui a été présenté plus haut) perd en général son sens.

Conclusions.

La possibilité de réalisation de différents types de liaison d'un seul et même atome avec un seul et même adsorbant est le trait caractéristique de l'adsorption chimique.

Par cela, l'adsorption chimique constituant une combinaison chimique d'un atome étranger avec un corps solide, se distingue des combinaisons chimiques ordinaires qui sont réalisées entre atomes ou entre groupes d'atomes lorsqu'ils forment des molécules. La liaison entre deux atomes (ou deux groupes d'atomes) dans une molécule a toujours un caractère entièrement déterminé par la nature des deux composants entrant en liaison.

L'existence de différents types de liaison lors de l'adsorption chimique d'un atome A sur un cristal ionique MR est conditionnée par la présence dans le cristal d'électrons et de trous libres qui remplissent les fonctions de valences libres positives et négatives et peuvent être amenés (ou ne pas être amenés) à la participation aux liaisons.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Th. Wolkenstein. — *Journal de Chimie Physique de l'U.R.S.S.*, 1947, **21**, 1317 (en russe).
(2) Th. Wolkenstein. — *Ibid.*, 1952, **26**, 1462.
(3) Th. Wolkenstein. — *Ibid.*, 1954, **28**, 422.
(4) Th. Wolkenstein et S.Z. Roginsky. — *Ibid.*, 1955, **29**, 485.
(5) Th. Wolkenstein. — *Recueil Problèmes de cinétique et de catalyse* (en russe), 1955, **8**, 79.
(6) P. Aigrain et C. Dugas — *Zeit. Elektrochem.*, 1952, **56**, 363.
(7) P.B. Weiz. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1531.
(8) J.E. Germain. — *C.R.*, 1954, **238**, 236, 345; *J. Chim. phys.*, 1954, **51**, 263.
(9) H.J. Engel et K. Hauffe. — *Zeit. Elektrochem.*, 1953, **57**, 762.
H.J. Engel. — *Halbleiterprobleme*, 1954, **1**, 249.
K. Hauffe. — *Angew. Chem.*, 1955, **67**, 189.

N° 8. — SUR LE MÉCANISME DE L'ACTION CATALYTIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS

par T. WOLKENSTEIN

[*Institut de Chimie Physique de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S.*]

(*Manuscrit reçu le* 8-1-57.)

SOMMAIRE

L'auteur montre que l'étude de l'adsorption chimique à la surface d'un semi-conducteur peut s'interpréter en considérant le semi-conducteur qui fait office de catalyseur comme un polyradical libre, les valences libres stimulant la réaction.

Introduction.

Toute réaction catalytique hétérogène comporte nécessairement les stades d'adsorption et de désorption. Tout d'abord les molécules gazeuses sont adsorbées sur la surface du corps solide, puis restant à l'état adsorbé elles réagissent entre elles ou avec des molécules provenant de la phase gazeuse, après quoi les produits de la réaction sont désorbés.

De cette façon, une réaction catalytique est une réaction qui se produit sur la surface de partage entre deux phases (solide et gazeuse).

Le principal problème de la théorie de la catalyse consiste à trouver une réponse à la question suivante : pourquoi le transfert de la réaction de la phase gazeuse sur la surface du corps solide conduit-il à une accélération de la réaction?

Pour répondre à cette question il faut avant tout éclaircir la nature du premier stade de tout processus catalytique hétérogène : le stade d'adsorption.

Dans le mémoire précédent (*) nous avons examiné l'adsorption d'atomes monovalents et de radicaux libres à la surface d'un semi-conducteur. Dans le mémoire présent nous examinerons l'adsorption de molécules saturées ([1, 6]).

Valences libres sur la surface du catalyseur.

Dans le mémoire précédent (voir aussi [1, 2]) il a été montré que les électrons libres et les trous du réseau cristallin peuvent participer à la formation de liaisons chimiques entre les atomes adsorbés et le réseau de l'adsorbant, remplissant ainsi les fonctions de valences libres, négatives ou positives.

Ces valences libres sont les principaux agents des processus catalytiques hétérogènes. Les propriétés suivantes peuvent être attribuées ([3]) :

1. Chaque valence libre a une durée de vie moyenne, c'est-à-dire que les valences sont capables d'apparaître et de disparaître. Un cristal donne continuellement naissance à des valences et en absorbe.

Dans un cristal parfait, simultanément à une valence positive il naît toujours une valence négative. La disparition des valences se produit aussi par paires et représente une recombinaison d'un électron et d'un trou.

2. Une autre propriété des valences libres est qu'elles ne sont pas localisées dans le réseau, mais capables de migrer librement dans le cristal. Ceci veut dire que la probabilité de rencontrer une valence libre dans n'importe quelle partie du cristal est la même.

3. La concentration à l'équilibre des valences libres dans un cristal dépend non seulement de la nature de celui-ci, mais aussi des conditions physiques. Elle croît avec l'élévation de la température. Elle peut être augmentée ou diminuée artificiellement sous l'action d'agents extérieurs sur le cristal. Par exemple, en exposant le cristal à une lumière de fréquence voulue ou par introduction dans le cristal d'atomes étrangers accepteurs ou donneurs.

La concentration de valences libres à la surface du cristal dépend aussi de la nature et de la quantité des atomes ou des molécules adsorbés sur la surface, qui jouent en ce cas le rôle d'« impuretés » superficielles. Elle se modifie, comme on peut le montrer, au cours des processus d'adsorption, et aussi au cours des réactions se produisant entre atomes et molécules adsorbés sur la surface.

(*) *J. Chim. Phys.*,

4. Notons encore une propriété des valences libres appartenant à la surface d'un cristal.

Les valences libres (dans le sens qui a été défini) se trouvent, d'une façon générale, et à la surface du cristal et dans son volume. Certes, dans les processus catalytiques ne prennent part que les valences de surface. Cependant, entre le volume et la surface il existe un échange continuel de valences : les valences peuvent passer de la surface dans le volume et vice versa. Ainsi, le volume du catalyseur peut jouer le rôle de réservoir qui absorbe les valences libres de la surface, ou, au contraire, qui les fournit à celle-ci.

Lorsque l'équilibre électronique est rétabli, les valences enlevées de la surface sont compensées par les valences qui y arrivent. De plus, il s'établit sur la surface une concentration stationnaire de valences libres, qui dépend uniquement de la concentration du gaz électronique et de celle des trous à l'intérieur du cristal.

Les facteurs modifiant la concentration du gaz électronique et des trous dans le volume du cristal modifient la concentration des valences libres à sa surface et par cela même ses propriétés catalytiques (4).

Le rôle des électrons libres et des trous, en tant que valences libres, se manifeste non seulement lors de l'adsorption d'atomes libres, mais aussi lors de l'adsorption de molécules saturées, et alors même plus nettement.

Dissociation de la molécule lors de l'adsorption.

Examinons d'abord le mécanisme d'adsorption d'une molécule diatomique AB dont chacun des atomes possède un électron de valence. Nous avons affaire ainsi à une molécule dans laquelle les deux atomes A et B sont unis par une liaison simple. Un exemple typique d'une telle molécule est H_2.

Imaginons-nous que la molécule AB s'approche de la surface du cristal comme il est montré sur la figure 1, partie supérieure.

Nous allons examiner notre problème qui est un problème à trois électrons : un électron de valence de chacun des atomes A et B, plus un électron libre du réseau (électron dans la bande de conduction du cristal).

Le calcul montre (6) que, lorsque la molécule AB s'approche au cristal, apparaissent deux types d'état du système.

Premièrement, les états où l'électron libre du réseau (appartenant, dans le cas d'un éloignement infini de la molécule, à la bande de conduction du cristal) continue à rester libre.

Ces états sont caractérisés par des fonctions d'onde avec des valeurs réelles de quasi-impulsion. Les niveaux énergétiques qui leur correspondent forment une bande continue (bande de conduction). Des états de ce type ne donnent pas d'adsorption.

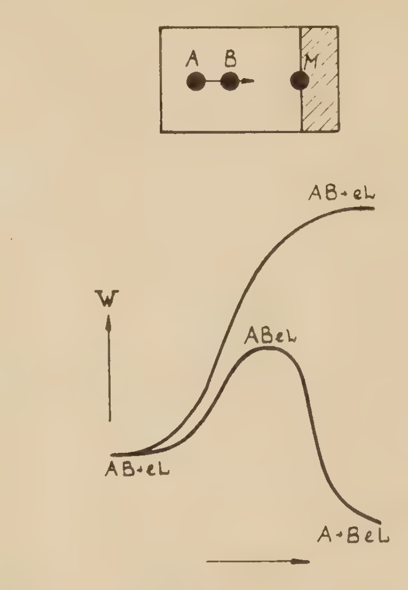


Fig. 1.

Deuxièmement, à côté de ces états, il apparaît comme possible un état, où l'électron libre du réseau, à mesure que la molécule AB s'approche, se localise de plus en plus sur la surface du cristal près du point dont s'approche la molécule (point M de la figure 1, partie supérieure).

Cet état est caractérisé par une fonction d'onde avec une valeur imaginaire de quasi-impulsion. A cet état correspond un niveau énergétique local séparé de la bande de conduction.

Ainsi, l'approche de la molécule AB de la surface du cristal conduit à une localisation de l'électron libre du réseau. Le degré de localisation augmente quand la molécule approche.

Cet état conduit à une adsorption. La liaison entre la molécule et le réseau est assurée par cet électron localisé du réseau.

On peut montrer qu'avec l'approche de la molécule, c'est-à-dire avec la diminution de la distance entre l'atome B et la surface, la distance entre les atomes B et A augmente. Autrement dit, plus la consolidation de la liaison entre l'atome B et le cristal augmente, plus s'affaiblit la liaison entre les atomes A et B de la molécule AB, comme le montre la figure 1, partie inférieure.

Sur cette figure, la coordonnée de la réaction est portée suivant l'axe des abscisses, l'énergie du système W suivant l'axe vertical. La zone hachurée

correspond aux états du premier type, lors desquels l'électron libre du réseau reste libre, c'est-à-dire ne prend aucune part au jeu. La courbe inférieure correspond à l'état de second type.

Sur la figure 1, en se déplaçant de gauche à droite la courbe inférieure s'éloigne de la zone supérieure hachurée. Autrement dit, la distance entre le niveau local et la bande de conduction augmente. De plus, le degré de localisation de l'électron appartenant à ce niveau s'accroît aussi.

La partie gauche de la figure correspond à l'état

$$AB + eL$$

(la molécule libre AB plus l'électron libre dans la bande de conduction que nous désignons par le symbole *e*L).

Sur la figure 1, la branche droite de la courbe inférieure correspond à l'état A + B *e*L.

C'est l'état dans lequel l'atome A est libre (c'est-à-dire que la liaison entre les atomes A et B est rompue) et l'atome B est lié à la surface par une liaison homéopolaire « forte » (à deux électrons) à laquelle participent l'électron de valence de l'atome B et l'électron du réseau.

Nous voyons que lors de l'approche de la molécule AB de la surface, il se forme une liaison entre l'atome B et le cristal, ce qui conduit à une rupture de la liaison entre les atomes A et B.

On voit ainsi que ce processus est lié à un franchissement d'une certaine barrière énergétique, c'est-à-dire qu'il exige une énergie d'activation.

Au sommet de la barrière (sur la courbe de la figure 1) correspond l'état AB*e*L. Les liaisons qui se forment dans cet état sont complètement analogues à celles de la molécule H_3.

Radicaux de surface.

Notre problème sur la dissociation de la molécule AB est analogue au problème connu de Slater [7]. Slater examinait trois atomes monovalents A, B, C situés sur une droite. Il étudiait la réaction de substitution

$$AB + C \rightarrow A + BC.$$

Dans notre problème le rôle de l'atome C est joué par le réseau du cristal envisagé comme un tout.

Nous voyons que dans notre cas l'électron libre du réseau joue à nouveau le rôle d'une valence libre. Cette valence libre en se déplaçant sur la surface du cristal provoque la rupture de la liaison de valence dans la molécule AB et est saturée aux dépens de la valence libérée.

La surface du cristal remplit ici la fonction de radical libre et la réaction de dissociation lors de l'adsorption peut être décrite comme une réaction ordinaire avec participation d'un radical libre

$$AB + \dot{L} \rightarrow \dot{A} + BL,$$

où L est symbole du réseau et le point sur la lettre désigne une valence libre.

Les résultats obtenus pour une molécule constituée de deux atomes monovalents peuvent dans une certaine mesure être généralisés, comme il nous semble, au cas d'une molécule quelconque [3, 6].

Pour qu'une molécule saturée entre dans une liaison chimique stable avec la surface, il est nécessaire qu'une des liaisons reliant deux atomes ou deux groupes d'atomes dans la molécule soit rompue et que la valence libre de la molécule ainsi formée soit saturée par la valence libre de la surface.

Si dans la molécule AB deux atomes ou deux groupes d'atomes, désignés par A et B, sont unis par une liaison simple, alors la rupture de cette liaison se produisant lors d'adsorption conduit (comme nous l'avons vu sur l'exemple d'une molécule composée de deux atomes monovalents) à la dissociation de la molécule en deux radicaux A et B; la valence de l'un d'eux reste libre et la valence de l'autre est saturée par la valence de surface, comme le montre schématiquement la figure 2. En d'autres termes, l'électron libre du réseau entraîné dans le jeu se localise et se couple à l'électron de notre radical.

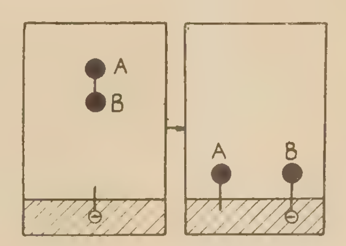


Fig. 2.

Si dans la molécule AB les atomes (ou groupes d'atomes) A et B sont réunis non par une liaison simple, mais par une liaison multiple (par exemple une liaison double celle de la molécule O_2), lors de l'adsorption une de ces liaisons se rompt et l'acte d'adsorption dans ce cas (contrairement au précédent) ne s'accompagne pas encore de dissociation de la molécule.

Nous obtenons alors le radical AB avec une valence libre, maintenue à la surface par l'électron du réseau (fig. 3) :

$$AB + \dot{L} \rightarrow \dot{A}BL.$$

Notons que les radicaux de ce type n'existent

certainement pas dans une phase gazeuse. Notons encore que de tels radicaux superficiels ne sont pas des formations électriquement neutres, mais elles

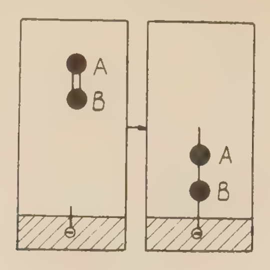


Fig. 3.

portent une charge électrique, c'est-à-dire qu'elles sont des radicaux-ions.

Par conséquent, lors de l'adsorption la molécule saturée se transforme en un radical ou se divise en deux radicaux. Ceci est, comme nous l'avons vu, le résultat de l'acte même de l'adsorption.

Conclusion.

En conclusion, posons à nouveau la question qui a été formulée au début du mémoire.

Pourquoi le transfert de la réaction de la phase gazeuse sur la surface du semi-conducteur facilite-t-il le cours de la réaction?

Répondre à cette question, c'est répondre à la question de savoir quel est le mécanisme de l'action catalytique des semi-conducteurs.

L'étude du mécanisme de sorption chimique jette quelque lumière sur cette question.

Comme nous l'avons vu, les molécules saturées passant à l'état chimisorbé se transforment en radicaux superficiels. Par là même leur capacité de réaction augmente, car les radicaux ont toujours une réactivité plus grande que les molécules saturées.

Par conséquent, l'acte même de sorption chimique par lequel commence tout processus catalytique hétérogène conduit à l'augmentation de la capacité de réaction des molécules participant au processus.

En quoi consiste donc alors le rôle spécifique du catalyseur?

La transformation des molécules en radicaux superficiels se produit, comme nous l'avons vu, par suite de l'utilisation de valences libres de la surface même. Ces valences libres de la surface jouent ainsi le rôle de principaux agents actifs dirigeant le processus.

Le catalyseur est le porteur de ces valences libres. Les fonctions de ces valences libres sont, comme nous l'avons vu, remplies par les électrons libres et les trous du réseau cristallin.

De cette façon, un cristal en son entier constitue une molécule macroscopique, ayant des valences non saturées. Il peut être considéré comme une sorte de « polyradical ».

Nous connaissons bien le rôle que jouent les radicaux libres dans la cinétique des réactions chimiques homogènes. L'introduction de tels radicaux dans un milieu réactionnel (c'est-à-dire l'apport de valences libres) provoque une accélération de la réaction.

Dans le cas de la catalyse, les valences libres sont apportées par le catalyseur lui-même. L'introduction de ces valences libres dans le jeu stimule la réaction.

Nous arrivons à nous représenter un catalyseur cristallin comme un « polyradical » d'un genre particulier. Cela élimine l'opinion depuis longtemps formée sur l'existence d'une différence de principe entre la catalyse hétérogène et la cinétique des réactions chimiques homogènes.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Th. Wolkenstein. — *Bull. de l'Acad. Sc. de l'U.R.S.S., Section chim.*, 1953, n° 5, 788; 1953, n° 6, 972.
(2) Th. Wolkenstein. — *Journal de Chimie Physique de l'U.R.S.S.*, 1953, **27**, 159; 1953, 27, 167.
(3) Th. Wolkenstein. — *Recueil Problèmes de cinétique et catalyse.*, 1955, **8**, 79 (en russe).
(4) Th. Wolkenstein et V. Sandomirsky. — *Ibid.*, 1955, **8**, 189.
(5) V. Voedovsky, Th. Wolkenstein et N. Semenov. — *Recueil Questions de cinétique chimique, catalyse et capacités de réaction*, 1955, p. 423.
(6) Th. Wolkenstein. — *Bull. de l'Acad. Sc. de l'U.R.S.S, Section chim.* (sous presse), 1957.
(7) Slater. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 1109.

N° 9. — CHLORURATION DIRECTE DE LA CYCLOHEXANONE EN PHASE LIQUIDE DÉTERMINATION DE L'ORDRE DE LA RÉACTION

par JEAN-CHARLES PARIAUD et CLAUDE ROUSSON-PERRUCHE

[*Laboratoire de Chimie-Physique. Faculté libre des Sciences de Lyon.*]

(*Manuscrit reçu le* 10.3.56).

SOMMAIRE

La réaction de chloruration de la cyclohexanone en solution dans CCl_4, par le chlore gazeux, conduit dans certaines conditions de concentration à la mono et à la dichlorocyclohexanone.

La chloruration de la monochlorocyclohexanone en dichloro se fait avec une vitesse si faible, qu'il est possible d'étudier la réaction de monochloruration, comme si elle seule apparaissait.

On a pu déterminer « l'ordre vrai » de la réaction et montrer qu'il était égal à 2.

La réaction de chloruration de la cyclohexanone par le chlore gazeux n'a pas fait l'objet jusqu'ici d'une étude cinétique. Avant de donner les résultats que nous avons obtenus, on doit préciser que la chloruration peut être faite en milieu hétérogène ou en milieu homogène. A température ordinaire, on peut très bien envisager cette réaction par simple contact entre les phases liquide-gaz; pour des raisons de commodités d'exécution expérimentale, nous avons entrepris l'étude en milieu homogène liquide, faisant appel au CCl_4 comme solvant. Le CCl_4 a été retenu car il a atteint un maximum de chloruration. Il se comportera comme un corps inerte à la fois vis-à-vis des corps réagissants et des produits de la réaction.

L'hypothèse la plus simple est celle de la formation de cyclohexanones polychlorées après obtentions successives des mono- di- tri-... chlorocyclohexanones, conformément aux réactions du type :

cyclohexanone $+ Cl_2 \rightarrow$ 2-chlorocyclohexanone $+ HCl$ (A)

2-chlorocyclohexanone $+ Cl_2 \rightarrow$ 2,6-dichlorocyclohexanone $+ HCl$ (B)

etc.....

A côté de ces réactions directes, peuvent apparaître des réactions secondaires, telles que la formation de produits de condensation ou des polymérisations dues à l'action de HCl formé. Il a donc paru utile de rechercher d'abord la nature des produits formés au cours de la réaction.

Étude des produits formés.

Laissant de côté les procédés purement chimiques, l'identification a été réalisée par des méthodes physicochimiques : la polarographie et la spectrographie.

Nous avons préparé par les méthodes classiques de la chimie organique, la monochlorocyclohexanone et la dichlorocyclohexanone, ces deux composés nous ayant paru *a priori*, d'une importance prépondérante.

a) La polarographie a été utilisée comme méthode d'analyse qualitative et quantitative. La réduction de ces deux cétones chlorées à l'électrode à gouttes de Hg donne pour chacune d'elles un potentiel bien déterminé. Pour les deux, l'amplitude des vagues est proportionnelle aux concentrations des solutions étudiées.

b) La spectrographie ultraviolette ne fournit aucun renseignement. Il existe une seule bande d'absorption qui est celle du groupement cétonique.

c) La spectrographie d'absorption dans le spectre infrarouge au contraire, nous a permis de distinguer des bandes dues aux liaisons C — Cl. Les 3 spectres de la cyclohexanone, monochlorocyclohexanone, dichlorocyclohexanone sont distincts au moins dans la région des plus grandes longueurs d'onde (8 — 15 μ).

Nous avons alors fait réagir Cl_2 sur la cyclohexanone en milieu CCl_4. Après élimination du solvant, pour des raisons et par des méthodes que nous mentionnerons dans la partie expérimentale, la polaro-

graphie a révélé la présence de monochlorocyclohexanone. La spectrographie I. R. a confirmé la présence de monochlorocyclohexanone, en même temps que de très faibles quantités de dichlorocyclohexanone. Aucune bande supplémentaire n'a été enregistrée, ce qui nous a permis de conclure à l'absence totale de dérivés chlorés ayant un degré de chloruration > 2.

d) Nous n'avons pas négligé de tenir compte des résultats apportés par dosage chimique du chlore substitué. Il a confirmé que la cyclohexanone s'était bien chlorée et non condensée. On peut affirmer que seules les réactions A et B entrent en jeu dans une telle chloruration.

Étude cinétique.

La chloruration de la cyclohexanone se fait en 2 réactions simultanées. Dans l'étude des vitesses des réactions (A) et (B) nous avons été limités dans l'échelle des concentrations à la fois par la solubilité de Cl_2 dans CCl_4 et par la dimension de l'appareillage employé. Nous avons travaillé à température ordinaire (20° C) avec des solutions sensiblement équimoléculaires de Cl_2 et cyclohexanone. Les concentrations sont comprises entre 1/100 et 1/10 de moles/litre de CCl_4.

Si on appelle v la vitesse de chloruration de $C_6H_{10}O$ et v' la vitesse de chloruration de C_6H_9OCl :

$$v = -\frac{d(Cl_2)}{dt} = k(Cl_2)^a(C_6H_{10}O)^b$$

$$v' = -\frac{d(Cl_2)}{dt} = k'(Cl_2)^{a'}(C_6H_9OCl)^{b'}$$

a, b, a', b' étant les ordres partiels de ces réactions.

$n = a + b$ et $n' = a' + b'$ étant les ordres globaux.

Si t et t' sont respectivement les temps au bout desquels Cl_2 a complètement disparu dans chacune de ces réactions, nous constatons que :

— t est de l'ordre de quelques minutes (variable avec la concentration initiale).

— t' est de l'ordre de plusieurs dizaines d'heures.

La réaction (B) est infiniment plus lente que la réaction (A). Par conséquent la vitesse de disparition de C_6H_9OCl suivant (B) est infiniment petite par rapport à sa vitesse de formation suivant (A).

Si x_1 représente la quantité de cyclohexanone disparue au temps t_x et x_2 la quantité de dichlorocyclohexanone formée au même instant t_x, la quantité de monochlorocyclohexanone dans la solution est $x_1 - x_2 \simeq x_1$ car dx_2/dt est négligeable devant dx_1/dt.

Si nous considérions la réaction globale :

$$(p + 2q)Cl_2 + (p + q)C_6H_{10}O \rightarrow (p + 2q)HCl + pC_6H_9OCl + qC_6H_8OCl_2$$

nous devrions tenir compte, pour l'étude de sa vitesse, uniquement de la réaction (B), la réaction la plus lente imposant sa vitesse à l'ensemble. Mais nous nous sommes arrêtés à l'étude de la réaction de monochloruration, c'est-à-dire que nous avons étudié la réaction (A) comme si elle était seule, tenant pour négligeable l'influence de la réaction (B). Nous avons cherché quel était l'ordre de cette réaction bimoléculaire. L'équation de Van't HOFF appliquée à :

$$Cl_2 + C_6H_{10}O$$

donne

$$v = -\frac{d(Cl_2)}{dt} = k(Cl_2)^a(C_6H_{10}O)^b$$

les données initiales étant : $(Cl_2)_0 = (C_6H_{10}O)_0$, au cours de la réaction (Cl_2) reste $\simeq (C_6H_{10}O) = C$. Ceci nous permet d'écrire :

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC^n \quad (n = a + b)$$

$$k = \frac{1}{(n-1)t} \times \frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \qquad n \neq 1.$$

Si nous appelons $t_{(1/2)}$ le temps après lequel la concentration du Cl_2 a diminué de moitié : $C = 1/2Co$, nous aurons :

$$k = \frac{1}{(n-1)t_{1/2}} \times \frac{2^{n-1}}{C_0^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0^{n-1}} \times \frac{2^{n-1}-1}{n-1}$$

$$\log t_{1/2} = -(n-1)\log Co + \text{constante}.$$

La courbe $\log t_{(1/2)} = f(\log Co)$ serait une droite de pente $-(n-1)$. Elle permet de déterminer l'ordre n en fonction des données initiales. C'est « l'ordre vrai » de la réaction (1).

Les résultats de plusieurs séries d'expériences nous ont permis de trouver $n \simeq 2$.

Courbe	moles Cl_2 par litre CCl_4	log Co	t 1/2	log t 1/2
1	0,2304	— 0,638	6,5 s	0,81
2	0,0916	— 1,038	17,7	1,24
3	0,1271	— 0,896	9	0,95
4	0,2744	— 0,562	7,0	0,84
5	0,0813	— 1,090	14,5	1,16
6	0,0452	— 1,345	25	1,40

Justification des méthodes expérimentales conduisant aux résultats précédents.

Les 2 cyclanones chlorées ont été préparées d'après la méthode décrite par Robert E. MEYER (2). Elles ont été purifiées par rectifications successives sous une pression de quelques mm de Hg.

I. Analyse qualitative : spectographie I. R. (fig. 1).

D'intéressants résultats qualitatifs sont fournis par la spectrographie I. R. Les spectres des cyclohexanone, mono- et dichlorocyclohexanone pures

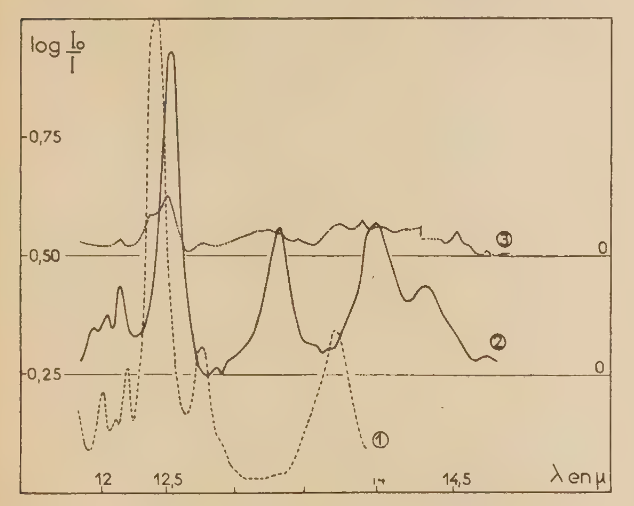


Fig. 1. — Spectres d'absorption infrarouge

1. Dichlorocyclohexanone.
2. Mélange cyclohexanone — monochlorocyclo hexanone.
3. Chloruration de la cyclohexanone. Solution diluée dans l'acétone.

sont déterminés dans des cellules à liquide avec fenêtres en NaCl. L'épaisseur de la couche liquide est choisie égale à 0,015 mm. Les mesures sont faites entre 3,5 à 15 (température 25° C). Ces spectres présentent des bandes communes C — C, C — H, CH_3, C = O. (Il y a de très faibles déplacements des maxima) (3). L'apparition de liaisons C — Cl crée dans le spectre de nouvelles bandes dues à de nouvelles rotations et vibrations entre atomes. C'est à partir de 8 microns qu'apparaît l'absorption correspondante. En exprimant en microns la longueur d'onde des bandes d'absorption elles se répartissent ainsi :

cyclohexanone : 11,56 — 13,33

chloro-2-cyclohexanone : 12,10 — 12,52 — 14,07 — 14.30

dichlorocyclohexanone : 12,43 — 12,78 — 13,71

II. Analyse quantitative : polarographie (fig. 2).

La réduction polarographique des fonctions C = O à l'électrode à gouttes de Hg n'est possible qu'à des potentiels élevés en valeur absolue. Avec les électrolytes supports utilisés couramment la vague n'apparaît pas. Dans le cas des cétones chlorées la réduction a lieu avec 2 électrons par atome de Cl

$$>C-Cl + 2H^+ + 2e \rightarrow >C-H + HCl.$$

Pour la mono, comme pour la dichlorocyclohexanone, l'équation d'Ilkovic s'applique alors :

$$i_d = 607.n.D^{1/2}.C.m^{2/3}.t^{1/6}$$

Dans des conditions expérimentales bien déterminées, température constante = 20° C :

t temps moyen de chute des gouttes de Hg calculé sur 150 gouttes = 3,13 sec.
m = débit moyen = 3,63 mg Hg/s;
$m^{2/3}\,t^{(1/6)}$ = 2,85 KCl n/10 gélatine 0,1 %, thymol 10^{-6}

la courbe d'étalonnage donnant $i_d = f$ (C) est une droite passant par l'origine.

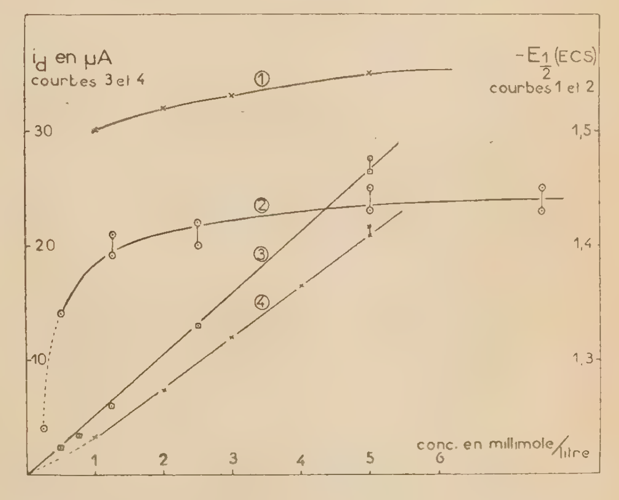


Fig. 2. — Polarographie de la monochlorocyclohexanone.

I et II. $E_{1/2} = f$ (C).
III et IV. $i_d = f$ (C).
I et IV. Solutions eau-dioxanne 20 %.
II et III. Solutions aqueuses.

Nous trouvons respectivement :

— pour C_6H_9OCl
i_d/C = 5,3 μA/millimole; $i_d/Cm^{2/3}t^{1/6}$ = 1,86
$E_{1/2}$ = — 1,45 V.(E.C.S.)

— pour $C_6H_8OCl_2$
i_d/C = 0,28 μA/millimole; $i_d/Cm^{2/3}t^{1/6} \sim 0,1$
$E_{1/2}$ = — 0,90 V.(E.C.S.).

On emploie les solutions hydro-organiques dans lesquelles la dissolution des cétones chlorées est plus rapide et les risques d'hydrolyse plus faibles. On a utilisé les mélanges eau-dioxanne (20 % dioxanne). Le nouveau milieu de réaction cause quelques modifications :

léger déplacement du potentiel de 1/2 vague;
diminution de la pente de la courbe $i_d = f(C)$

d'environ 20 %. (Cette variation correspond exactement à l'augmentation de viscosité du milieu entraînant une diminution du coefficient de diffusion D.)

III. Analyse chimique : dosage par hydrolyse.

Le voisinage de la fonction C = O et des radicaux C — Cl confère à l'atome de Cl une très grande mobilité. Il est aisé d'hydrolyser les chlorocétones.

$$>C-Cl + OH^- \rightarrow >C-OH + Cl^-.$$

Cette hydrolyse est d'autant plus rapide que la base employée est plus forte et en solution plus concentrée. Un simple dosage des ions Cl^- par NO_3Ag en milieu neutre (méthode de Mohr) donne des résultats très précis.

Cette méthode a été appliquée avec succès pour le dosage de la monochlorocyclohexanone et de la dichlorocyclohexanone (4).

IV. Chloruration de la cyclohexanone dans CCl_4.

a) *Nécessité d'une séparation chromatographique pour l'analyse qualitative des produits formés.*

La réaction a lieu au sein de CCl_4, le spectre I.R. de ce solvant comporte des bandes C — Cl, masquant les bandes des cétones chlorées. De même la réduction polarographique de CCl_4 à la cathode à gouttes de Hg donne 2 vagues dont les potentiels de demi-vague sont — O 78 et — 1,71 V. Il est donc nécessaire d'éliminer CCl_4. La séparation chromatographique sur SiO_2 activée donne de bons résultats. Les corps à séparer n'étant ni colorés ni fluorescents nous avons suivi la chromatographie par mesure d'indices de réfraction. En employant comme éluants l'éther, le cyclohexanone, le dioxane, l'acétone, on peut tracer les courbes d'indices de réfraction en fonction du volume recueilli.

Des essais préliminaires ont été faits sur les systèmes suivants :

CCl_4-dioxane	cyclohexanone-dioxane
CCl_4-cyclohexane	cyclohexanone-cyclohexane
CCl_4-ether	cyclohexanone-ether
	cyclohexanone-acétone.

Les indices de réfraction de ces composés pris 2 à 2 sont suffisamment différents pour que la méthode soit précise. L'adsorption sur SiO_2 croit dans l'ordre suivant : CCl_4, cyclohexane, cyclohexanone puis dioxane, acétone ou éther.

Lorsque la monochlorocyclohexanone est ajoutée au mélange binaire CCl_4 + cyclohexanone, tout le tétrachlorure est élué par le cyclohexane, tandis que la cétone et son dérivé chloré se retrouvent quantitativement sur la colonne de silice. De même la dichlorocyclohexanone est éluée par le dioxane ou l'acétone en même temps que la monochlorocyclohexanone ou la cyclohexanone elle-même.

Grâce à cette séparation on a pu recueillir les cétones en solution dans le dioxane ou dans l'acétone. Les solutions dans le dioxane permettaient de faire une étude polarographique. Par contre la région infrarouge transparente du dioxane s'étend seulement entre 3,8 et 6,7 microns. Le spectre de l'acétone au contraire est utilisable de 12 à 18,8μ et de 19,2 à 24 μ. Les spectres I. R. ont donc été déterminés à l'aide des solutions acétoniques (cyclohexanone, monochlorocyclohexanone, séparément et en mélange) entre 11,5 et 15μ. Le spectre de l'acétone servait de spectre de fond.

b) *Etude cinétique*
(Partie expérimentale).

Nous l'avons abordée de la manière la plus simple c'est-à-dire en suivant la variation de concentration du chlore avec le temps. Les concentrations initiales ont été choisies de telle façon que(Cl_2) et ($C_6H_{10}O$) soient équimoléculaires.

La cyclohexanone est pesée dans de petites ampoules tarées puis scellées. Leurs volumes sont voisins et de l'ordre de quelques dixièmes de centimètre cube. La solution de Cl_2 est préparée par simple barbotage du gaz dans CCl_4. Ce barbotage est réalisé dans une fiole à vide dont l'appendice porte un robinet (fig. 3). Le col de la fiole est rodé et il est possible de lui adapter une partie mâle en forme de bouchon comportant 10 tubulures soudées plongeant au fond de la fiole. Ces 10 tubulures ont chacune, à leur partie supérieure, un rodage standard femelle pouvant supporter soit un petit bouchon rodé, soit une pièce de verrerie rodée. Cette dernière comporte successivement un rodage, un robinet, une boule d'une vingtaine de cm³, un deuxième robinet, et enfin une vasque ouverte à l'air. La boule elle-même porte une ouverture à rodage qui permet d'introduire la petite ampoule garnie de cétone et dont le bouchon est en forme de clef à ergot capable de briser l'ampoule.

Opération.

L'appareil décrit et représenté par la figure 3 porte 10 tubulures indispensables pour que chaque ampoule

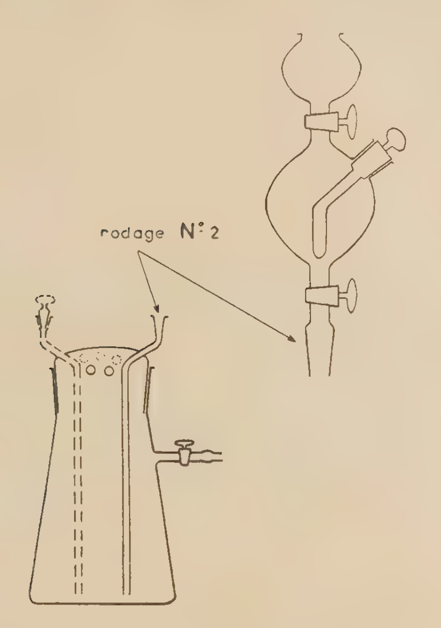


Fig. 3. — Appareil de chloruration en solution.

soit remplie de solution chlorée au même instant. Cette précaution conditionne nos mesures, car il est impossible d'obtenir des solutions de Cl_2 dans CCl_4 dont le titre soit constant.

Tous les robinets sont ouverts. Grâce à une surpression d'azote dans la fiole, la solution de Cl_2 dans CCl_4 monte simultanément dans les 10 boules placées sur les rodages. Par simple jeu des robinets, la solution peut ainsi être emprisonnée.

Chaque boule a, au préalable, été numérotée et étalonnée. Le volume de la solution de Cl_2 est donc connu exactement, et il est facile d'avoir son titre par simple dosage par oxydation de IK puis réduction par $S_2O_3^=$ titré.

La réaction entre Cl_2 et la cyclohexanone est laissée libre à l'intérieur d'une boule pendant un temps chronométré. Puis la solution est chassée dans une fiole de FRÉZÉNIUS munie à sa base d'un robinet. Celle-ci contient déjà quelques cm³ d'une solution à 50 % de IK additionnée d'une dizaine de cm³ d'acide acétique pur permettant une homogénéisation rapide de la phase aqueuse et de la phase organique. La réaction

$$Cl_2 + 2I^- \rightarrow 2Cl^- + I_2$$

est pratiquement instantanée, et I_2 formé est titré par $S_2O_3^=$ N/10.

Les courbes que nous avons tracées représentent le pourcentage de Cl_2 ayant réagi en fonction du temps. Les pentes de ces différentes courbes diminuent en même temps que les concentrations initiales.

Pour chaque courbe, on détermine le temps de demi-réaction : $t_{1/2}$ (fig. 4).

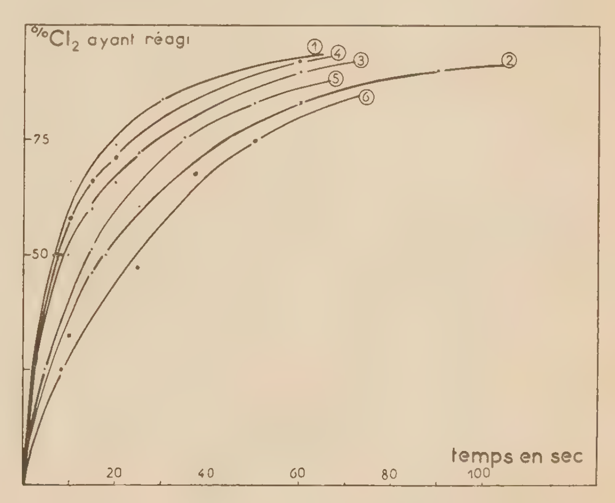


Fig. 4. — Monochloruration de la cyclohexanone. Variation de la quantité de chlore en fonction du temps.

La courbe $\log t_{1/2} = f(\log Co)$ est une droite dont la pente = — 1 (fig. 5).

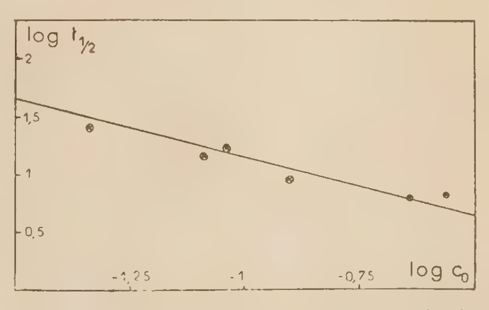


Fig. 5. — Détermination de l'ordre de la réaction $\log t_{1/2} = f(\log Co)$

Le point qui s'écarte le plus de la droite, correspond au $t_{1/2}$ de la courbe 1. La valeur déduite du graphique est :

$t_{1/2} = 5{,}25$ s $\qquad t_{1/2}$ expérimental $= 6{,}5$ s.

Cette erreur est d'ordre expérimental.

Si on appelle $t_{1/4}$ le temps de quart de réaction le rapport $\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}}$ est voisin de 3 (1).

Les réactions du second ordre étant caractérisées par la pente de la courbe log $t_{1/2} = f(\log Co) = -1$ et par la constance du rapport $t_{1/4} / t_{1/2} = 3$ nous pouvons donc conclure que l'ordre de la réaction de monochloruration de la cyclohexanone est 2, et que par conséquent l'ordre partiel par rapport à chacun des corps réagissants est probablement égal à 1.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Letort. — *J. Chim. phys.*, 1937, **34**, 206.
(2) R. E. Meyer. — *Helv. Chim. Acta.* 1933, **16**, 1291.
(3) E. J. Corey. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2301.
(4) J. C. Pariaud et C. Perruche. — *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **238**, 1514.

SUR LES ISOTOPES STABLES LES PLUS ABONDANTS

par J.F. JOLIET

[*Laboratoire de Chimie, Ecole N.S. des Mines, Boulevard Saint-Michel, Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 27.10.56.)

Si dans le système de coordonnées protons-neutrons (Z-N) on représente, non tous les isotopes stables, mais seulement *l'isotope stable le plus abondant de chaque élément*, on obtient un graphique très allégé qui décèle 6 périodes P_1, P_2 ...P_6 limitées par 5 paliers dont les ordonnées 20, 30, 50, 82 et 126 correspondent aux nombres magiques, à l'exception du nombre 30 qui se substitue au nombre magique 28 admis par certains auteurs (fig. 1 et 2).

Fig. 1.

Les isotopes stables de titre le plus élevé se situent sur cinq faisceaux de droites parallèles qui ont leur origine sur les paliers précédents (fig. 2).

A l'exception de $^{40}_{18}$A et H, les éléments de numéro atomique inférieur à 21 se groupent sur deux segments de droites de coefficient augulaire 1, ceux dont le numéro atomique est compris entre 21 et 26 sur deux segments de coefficient angulaire 2.

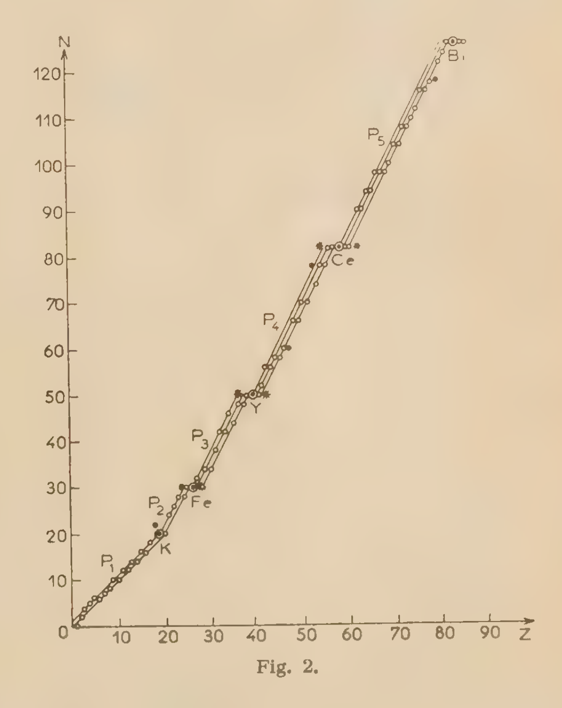


Fig. 2.

A partir de $^{56}_{26}$Fe ($^{130}_{52}$Te excepté) (*), les isotopes de titre le plus élevé se trouvent sur trois faisceaux de trois segments de droites parallèles de coefficient angulaire 2 (fig. 2 et 3). Les premiers segments

(*) La proportion de cet isotope est 34,46 %. Après lui, le plus abondant est l'isopote $^{128}_{52}$ Te (31,72 %) qui se situe sur l'une des droites du faisceau de la 4e période. Les 6 autres isotopes du tellure sont en proportion nettement inférieures.

de chacun de ces faisceaux ont pour origine

$^{56}_{26}$Fe, $^{89}_{39}$Y, $^{140}_{58}$Ce.

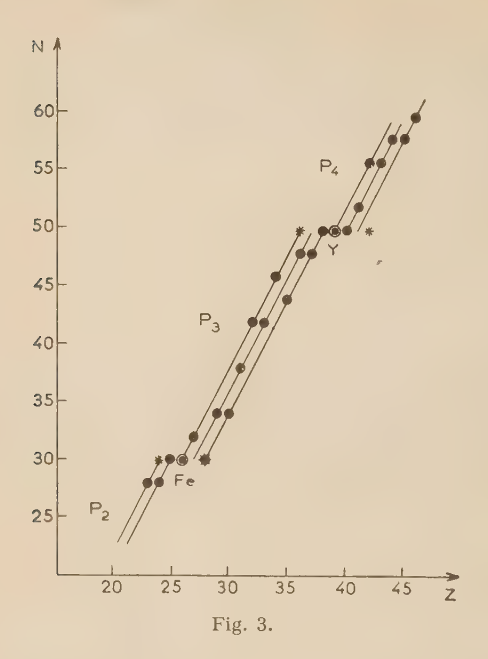


Fig. 3.

Ces trois éléments occupent la position médiane entre les isotopes stables extrêmes à même nombre de neutrons.

$^{54}_{24}$Cr —— $^{58}_{28}$Ni → $^{56}_{26}$Fe $^{86}_{36}$Kr —— $^{92}_{42}$Mo → $^{89}_{39}$Y $^{136}_{54}$X —— $^{144}_{62}$Sm → $^{140}_{58}$Ce

Sur les fig. 2 et 3, ces isotopes extrêmes sont représentés par un astérisque.

Les isotopes de titre le plus élevé des métaux précieux $^{197}_{79}$Au, $^{195}_{78}$Pt, $^{107}_{49}$Ag font exception à la règle. $^{107}_{47}$Au et $^{197}_{79}$Ag qui appartiennent aux périodes P_5 et P_4 se trouvent sur le prolongement des premiers segments des périodes P_6 et P_5.

Quand on passe de l'un des éléments médians au suivant, si l'on représente par ΔZ l'accroissement du nombre de protons, par Δ(N-Z) l'accroissement de *l'excédent* du nombre des neutrons sur celui des protons, on constate, comme le montre le tableau suivant, que :

$$\Delta|N - Z|_{P_n} = |\Delta Z|_{P_{n-1}}$$

	Z	ΔZ	N — Z	Δ|N — Z|
K......	19	7	1	
Fe.....	26	13	4	7
Y	39	19	11	13
Ce.....	58	25	24	19
Bi.	83		43	

ANALYSES DES LIVRES REÇUS

Phénomnèes radio-actifs et introduction à la physique nucléaire, par G. Gueben, professeur à l'Université de Liège. Dunod, Éditeur, 91, rue Bonaparte, Paris (6e). 312 pages 16 × 25, avec 135 figures. 2e édition, 1956. Broché 4 200 francs.

L'étude des lois du phénomène de radio-activité a contribué à un progrès notable de nos connaissances relatives à la structure intime de la matière et progressivement conduit à la réalisation de la désintégration artificielle.

L'ensemble de ces questions fait l'objet de deux cours figurant au prgramme de l'université de Liège : « Phénomènes radioactifs », d'une part, et « Introduction de la physique nucléaire », d'autre part, que le Professeur Gueben a réunis en un volume à l'intention des étudiants, des techniciens, des savants et de tous ceux qui désirent se tenir au courant de l'actualité scientifique.

L'utilisation de l'énergie nucléaire, à des fins pacifiques et industrielles, est entrée dans la voie des réalisations. Il en résulte que partout dans le monde, non seulement des physiciens et des chimistes, mais des ingénieurs de toutes spécialités sont penchés sur les nombreux problèmes que pose cette utilisation.

Tous ceux qu'intéresse à l'un ou l'autre titre la connaissance de la physique nucléaire trouveront présentés dans la nouvelle édition de cet ouvrage, qui tient compte de l'évolution rapide des découvertes scientifiques récentes dans ce domaine, ses aspects fondamentaux.

AVIS

Symposium international de chimie macromoléculaire Prague 1957

Le prochain Symposium organisé par Union international de la chimie pure et appliquée (IUPAC) aura lieu à Prague du 9 jusqu'au 15 septembre 1957.

ÉDITIONS DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

I. — PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

LE BULLETIN SIGNALÉTIQUE

Le Centre de Documentation du C.N.R.S. publie un « Bulletin Signalétique » dans lequel sont signalés par de courts extraits classés par matières tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques, publiés dans le monde entier.

Le Centre de Documentation de C.N.R.S. fournit également la reproduction sur microfilm ou sur papier des articles signalés dans le « Bulletin Signalétique » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie.

ABONNEMENT ANNUEL

(y compris la table générale des auteurs)

1re Partie.

	France	Etranger
(Mathématiques, physique, chimie, sciences de l'ingénieur)	6 500 fr.	7 500 fr.
Tirages à part. — 1re Partie.		
Section V. — Chimie générale et Chimie physique	1 000 fr.	1 200 fr.
Section VI. — Chimie minérale, Chimie organique, Chimie appliquée, Métallurgie	3 650 fr.	4 050 fr.
Section VII. — Sciences de l'ingénieur	2 500 fr.	2 750 fr.

ABONNEMENT AU CENTRE DE DOCUMENTATION DU C.N.R.S., 16, rue Pierre-Curie, Paris (5)e. C.C.P. Paris 9131-62. Tél. Dan. 87-20.

JOURNAL DES RECHERCHES DU C.N.R.S. (Directeur: Gondet).

Revue trimestrielle publiant des articles de recherches faites dans les différents laboratoires du C.N.R.S.

Prix de l'abonnement .... 1 200 fr. 1 500 fr.

CAHIER DU GROUPE FRANCAIS D'ÉTUDES DE RHEOLOGIE

Abonnement : 3 premiers numéros .... 1 100 fr.
numéro isolé .... 400 fr

II. — OUVRAGES

Berthelot A.. — *Le noyau atomique* .... 100 fr.
Mlle Cauchois. — *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière* .... 300 fr.

DUVAL. — *English for the Scientist* .... 450 fr.
DUVAL. — *Power is Science* (en préparation)..........
DUVAL. — *Wer sucht, der findet* (relié).. .... 450 fr.
DUVAL. — *Besser spät als nie* .... 450 fr.
FABRY. — *L'Ozone Atmosphérique*. .... 1 200 fr.
M. FRANÇON. — *Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel* .... 1 000 fr.
FREYMANN. — *Spectre infrarouge et Structure moléculaire* .... 200 fr.
GRIVET. — *La résonance paramagnétique nucléaire.* (relié plein pellior rouge).......... 1 800 fr.

LANGEVIN P.. — Les *Œuvres scientifiques*
Broché .... 2 000 fr.
Cartonné.......... 2 400 fr.

J. PERRIN. — *Les Œuvres Scientifiques*
Broché .... 1 500 fr.
Cartonné.......... 1 800 fr.

A. COTTON. — *Œuvres Scientifiques* (relié pleine toile) .... 1 400 fr.

SURUGUE. — *Technique Générale du Laboratoire de Physique*
Tome I. (2e Edition, relié plein pellior rouge) .... 2 400 fr.
Tome II. Broché.......... 1 800 fr.
Cartonné. .... 2 000 fr.
Tome III. Broché.......... 2 700 fr.
Cartonné. .... 3 000 fr.
VACHER. — *Techniques Physiques de Microanalyse biochimique*. .... 400 fr.

III. — COLLOQUES INTERNATIONAUX

II. Hauts polymères .... 400 fr.
III. Spectres moléculaires.. .... 750 fr.
V. Échanges isotopiques et structure moléculaire. .... 700 fr.
XV. Analyse harmonique. .... 600 fr.
XVII. Polarisation de la matière .... 1 800 fr.
XIX. Cinquantenaire de la découverte du radium. .... 1 000 fr.
XIV. Adsorption et cinétique hétérogène... .... 2 400 fr.
XXX. Réarrangements moléculaires et inversion de Walden .... 2 000 fr.
LIII. Étude des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques .... 1 800 fr.
XXXVIII. Particules fondamentales et noyaux .... 1 800 fr.
LIV. Rôle du cortège électronique dans les phénomènes radioactifs .... 1 200 fr.
LVI. L'Hydroxycarbonylation .... 1 000 fr.
LVII. Aspects généraux de la Science des macromolécules (relié plein pellior rouge). .... 900 fr.

RENSEIGNEMENTS ET VENTE AU SERVICE DES PUBLICATIONS DU C.N.R.S., 13, Quai Anatole France, Paris (7e). C.C.P., Paris 9061-11. Tél. INV. 45-95.

IV. — COLLOQUES NATIONAUX

10. La Chimie des Hautes Températures .... 2 000 fr
11. La structure chimique des protéines .... 500 fr.
12. Comportement des Homéotherme vis-à-vis du Stimulus froid.......... 900 fr.

V. — LE C. N. R. S. ET SES LABORATOIRES

Le Centre d'Étude de Chimie Métallurgique .... 600 fr.

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE
INSTITUT NATIONAL D'HYGIÈNE

• •

Enseignement de Recherche aux Utilisateurs de Radioéléments

ANNEE 1957

L'Enseignement de Recherche aux Utilisateurs de Radioéléments comportera en 1957, deux sessions qui se tiendront au Centre d'Études Nucléaires de Saclay, aux dates suivantes :

1re *session :* 20 mai - 30 juin ;
2e *session :* 7 novembre - 17 décembre.

Dates limites pour les inscriptions :

1re *session :* 25 mars ; 2e *session :* 5 juin.

Cet enseignement s'adresse aux chercheurs, tant d'organismes d'Etat, de laboratoires universitaires que de laboratoires privés ou industriels, désireux de se familiariser avec les techniques d'emploi des radioéléments; il comporte des cours théoriques et des travaux pratiques (environ 2 conférences et 4 heures de travaux pratiques par jour). Il comprend deux sections:

a) Chimie, Chimie-physique, Applications industrielles,
b) Biologie-Médecine.

Ces deux sections ont une partie commune, théorique et pratique importante; de plus, l'emploi du temps est tel qu'il est possible aux auditeurs d'une des sections d'assister aux conférences destinées aux auditeurs de l'autre section.

Pour suivre cet enseignement avec fruit, il est nécessaire de posséder une formation suffisante en physique et en mathématiques (fonction exponentielle, logarithmes, ...).

Aux candidats médecins, non licenciés es sciences, en particulier, il est recommandé de se préparer à ce stage par l'étude d'ouvrages élémentaires de radioactivité.

Le nombre d'élèves admis à chaque session est limité; quelques places sont réservées en outre à des auditeurs libres, dispensés des travaux pratiques.

La commission qui examine les candidatures tient compte pour guider son choix, entre autres éléments d'appréciation, des raisons qui les motivent (projets de recherche, etc...). Il est indispensable que les intéressés fournissent à cet égard tous renseignements utiles.

Les demandes de renseignements ou d'admission doivent être adressées à :

M. Grinberg, Section Mesures, Centre d'Études nucléaires de Saclay,
B. P. nº 2 par Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)

Les droits d'inscription s'élèvent à 25 000 F. Seuls en sont exonérés de droit les chercheurs du C.N.R.S., de l'Institut d'Hygiène et du C.E.A. L'exonération peut en outre être éventuellement accordée à d'autres auditeurs sur demande justifiée.

Nota. — Le cours pourra éventuellement être prolongé, sur demande du candidat, par un stage de quelques jours (15 au maximum) dans un laboratoire du C.E.N. Le nombre de places réservées à cet effet est limité; les demandes de prolongation de stage devront être présentées en même temps que les demandes d'inscription.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHESION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. Emschwiller
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris V[e]

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A ...., *le* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....

CHARTRES IMPRIMERIE DURAND. — Dépôt légal N° 2392. — Le Gérant : M. BLIN.